ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

4. BAND, HEFT 4



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1929

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

T. Bjurström und *H. Arnfelt*, Röntgenanalyse des Eisen—Bor-Systems. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 7. 29.)

Adolf Smekal, Zum Mechanismus der Ionenleitung in „gutleitenden" festen Verbindungen. (Eingegangen am 3. 7. 29.)

W. Geffcken, Über die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentrefraktion von starken Elektrolyten in Lösung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 1929.)

H. Dohse und *W. Kälberer*, Zur Kenntnis heterogener Spaltungsreaktionen. (Mit 23 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 1929.)

Kurt Wohl und *Günther von Elbe*, Der Einfluss des Wasserdampfes auf die Wärmestrahlung explodierender Gasgemische. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 7. 1929.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. **Die Kosten für Korrekturen**, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, **müssen den Herren Autoren belastet werden.** Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen.

Manuskripte erbeten an Herrn Prof. Dr. Bodenstein, bzw. Herrn Prof. Dr. Simon, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1 oder Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Kaiser Wilhelm-Straße 7a.

Photodichroismus und Photoanisotropie. IV[1]).

Farbenanpassungen der Photochloride.

Von

Fritz Weigert und Evert Elvegård.

(Mit 20 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

Die primär photodichroitischen Effekte, die sich in Photochlorid-Gelatineschichten bei Erregung mit polarisiertem Licht ausbilden, werden bei Erregung und Messung mit einfarbiger Beleuchtung eingehend untersucht. Für die Erregung werden dabei die monochromatischen Universalfilter nach Christiansen verwendet, während die Messlichter durch einen gewöhnlichen Monochromator gereinigt werden. Die spektrale Verteilung des Dichroismus zeigte, dass fast für alle Farben des Erregungslichts eine recht gute dichrometrische Farbenanpassung vorhanden ist. Es stellte sich aber heraus, dass die Kurven für langwelliges und kurzwelliges Licht gänzlich verschieden sind, und dass zwischen beiden Spektralgebieten ein Indifferenzgebiet liegt, in dem die Schichten nur schwach dichroitisch werden. Hierdurch ist ein neuer Fall der antagonistischen Wirkung verschiedener Strahlenarten aufgefunden, der zum Schluss an Hand der Vorstellung der Micellardeformation genauer diskutiert wird.

Die vorliegende Mitteilung behandelt die Farbenanpassungen von Photochloriden, die sich am genauesten durch Erregung mit farbigem polarisiertem Licht als dichrometrische Farbenanpassung (vgl. I. Mitteilung, S. 380) untersuchen lässt. Die Objekte waren Glasplatten, die mit der Auskopieremulsion von Valenta[2]) überzogen waren, die sich seit Jahren für die Kenntnis des primären Photodichroismus als besonders brauchbar erwiesen hat. Die möglichst klar hergestellten chlorsilberhaltigen Schichten wurden durch Belichten mit natürlichem kurzwelligem Licht unter Bildung von blauviolettem Photochlorid anlaufen gelassen und dann der Erregung mit farbigem polarisiertem Licht ausgesetzt. Andere Platten wurden nach dem Anlaufen durch Auswaschen in Wasser von den überschüssigen Silbersalzen und organischen Säuren befreit und kamen dann zur Erregung.

Wie in der Tabelle 1, S. 381 der I. Mitteilung gezeigt wurde, entsteht reiner primärer Photodichroismus bei polarisierter Erregung

---

[1]) Vgl. I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 377. 1929. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 389. 1929. III. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **4**, 83. 1929. E. Elvegård, Diss. Leipzig 1929. [2]) Valenta, loc. cit., I. Mitteilung, S. 378.

einer ausgewaschenen Schicht mit langwelligem Licht, während im kurzwelligen Licht und bei Erregung nicht ausgewaschener Platten im ganzen Spektralgebiet der Dichroismus nicht ganz rein primär ist, sondern etwas durch sekundären und induzierten Photodichroismus verändert ist[1]. Diese Störungen konnten jedoch vernachlässigt werden, weil die photodichroitischen Effekte fast ausschliesslich in den Anfangsstadien untersucht wurden, und weil die früheren Erfahrungen gezeigt hatten, dass merkliche Werte von induziertem Photodichroismus unter diesen Bedingungen nur auftreten, wenn die primären Effekte stark sind.

Es wurde die „dichrometrische Farbenanpassung" der Systeme untersucht, welche früher allgemein so definiert wurde, dass nach der Erregung mit farbigem Licht der Dichroismus für die Erregungsfarbe maximal positiv[2] wird. Die Extinktion E der photodichroitischen Schicht hatte dann in der e-Richtung am stärksten abgenommen. Farbenanpassung an rotes polarisiertes Licht tritt also dann ein, wenn diese Abnahme im Rot am stärksten ist. Ein sehr empfindliches farbentüchtiges Auge würde die erregte Schicht unter diesen Bedingungen in einer rötlicheren Nuance sehen als im unerregten Zustand.

Der Dichroismus hat also bei strenger Farbenanpassung für die Erregungsfarbe ein scharfes Maximum. Für die nicht in der Erregungsfarbe vorkommenden Wellenlängen, die „erregungsfremden" Farben, ist er kleiner und kann sogar negative Werte annehmen, die früher als „inverse photodichroitische Effekte" bezeichnet wurden.

In den folgenden Tabellen und Kurven ist der Dichroismus immer in dieser Weise angegeben. Die Messung erfolgte nach der älteren, früher beschriebenen Methode mit dem Halbschattendichrometer[3], und nicht nach der für die Messung des induzierten Photodichroismus[4] allein in Betracht kommenden Differentialmethode.

Die dichrometrische Farbenanpassung war schon in früheren Versuchen nachgewiesen und bei starker Erregung direkt sichtbar gemacht worden[5]. Da aber damals die Erregung nur mit relativ unreinem Licht mit Hilfe von Farbfiltern durchgeführt war, und die Messung nur in den wenigen scharfen Linien des Quecksilberbogens vorgenommen wurde, konnte die Schärfe der Farbenanpassung noch nicht

[1] Definitionen: I. Mitteilung, S. 383. [2] Über das Vorzeichen des Dichroismus und die Messmethode vgl. II. Mitteilung, S. 394. [3] Vgl. II. Mitteilung, S. 392. [4] Vgl. II. und III. Mitteilung. [5] Loc. cit., I. Mitteilung, S. 380.

geprüft werden. Besonders in den roten Farben, die nach den früheren Erfahrungen die photodichroitischen Effekte am stärksten zeigten[1]), war eine Untersuchung mit den früheren einfachen Methoden nicht durchzuführen, weil auch die Messung im Rot nur mit Farbfiltern möglich war, so dass feinere Unterschiede nicht erkannt werden konnten.

Um hier weiter zu kommen, wurden vor einigen Jahren Versuche unternommen, lichtstarke möglichst einfarbige Strahlungen zu erzeugen. Es hatte sich nämlich gezeigt, dass selbst Bogenlicht nach Reinigung durch Monochromatoren normaler Dimensionen nicht die genügende Energie hatte, um in den ausgeschnittenen Spektralgebieten die Erregung des Photodichroismus in relativ kurzer Zeit durchzuführen. Dies ist in der Eigenart der Messung begründet, dass man immer eine grössere Plattenstelle von etwa 0·2 cm² erregen muss (ein kreisförmiges Feld von etwa 5 mm Durchmesser), weil das im Halbschattenapparat anvisierte Feld zur Erreichung der erforderlichen Messgenauigkeit eine gewisse Grösse haben muss[2]). Man kann daher nicht einfach den monochromatisch erleuchteten Austrittsspalt eines Monochromators direkt als Lichtquelle benutzen, sondern muss ein durch Linsen vergrössertes, gleichmässig erleuchtetes Feld auf dem Objekt abbilden, was stets mit Lichtverlust verbunden ist. Hierzu kommen noch weitere Verluste in den Polarisationsprismen. Nur durch sehr grosse Monochromatoren oder durch eine Vermehrung der Prismenzahl kann die starke Dispersion des Spektrums erreicht werden, um das grosse Erregungsfeld gleichmässig und einfarbig zu beleuchten.

Diese Schwierigkeiten wurden durch die Ausbildung der Monochrome von Christiansen zu brauchbaren monochromatischen Farbfiltern überwunden, über die vor kurzer Zeit berichtet wurde[3]). Mit den ersten Filtern dieser Art wurden schon von Staude[4]) einige Erregungsversuche mit polarisiertem Licht ausgeführt, die aber noch zu keinem eindeutigen Resultat führten, weil das Erregungslicht noch nicht rein genug war. Eine weitere Reinigung wurde erst durch das Autokollimationsprinzip erreicht, das bei den folgenden Versuchen ausschliesslich zur Anwendung kam.

[1]) Vgl. I. Mitteilung, S. 381. [2]) Vgl. II. Mitteilung, S. 392. [3]) F. Weigert und H. Staude, Z. physikal. Chem. **130**, 607. 1927. E. Elvegård, H. Staude und F. Weigert, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 149. 1929. E. Elvegård, Diss. Leipzig 1929. [4]) H. Staude, Diss. Leipzig 1927.

Über die Reinheit der von den Universalfiltern durchgelassenen Spektralgebiete, die mit dem Spektrodensograph von GOLDBERG[1]) gemessen wurde, wurde schon berichtet. Sie wurden in der hier noch einmal reproduzierten früheren Anordnung (Fig. 1) angewendet, bei der durch eine Bogenlampe, die mit etwa 15 Amp. brannte, eine Kondensorblende K von 5 mm Durchmesser erleuchtet wurde. Nach doppelter Reinigung des Lichts nach dem Autokollimationsprinzip wurde die Blende auf dem zu untersuchenden empfindlichen Objekt O abgebildet, nachdem die Strahlung noch ein NICOLsches Prisma (nicht in Fig. 1 eingezeichnet) passiert hatte.

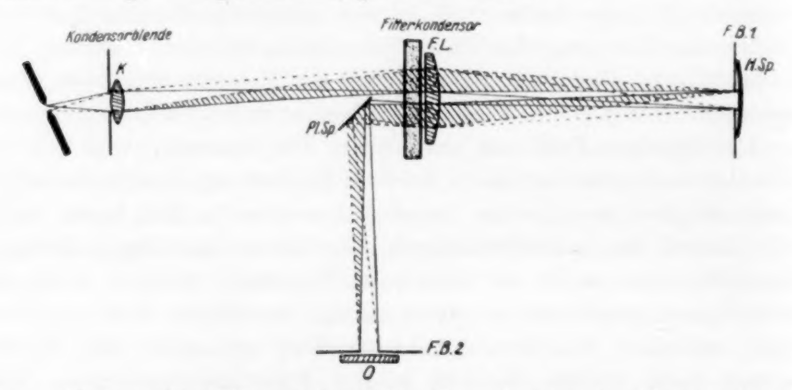


Fig. 1. CHRISTIANSEN-Filter mit Autokollimation. Zwischen dem Planspiegel *Pl.Sp.* und dem Objekt O war das Polarisationsprisma angeordnet.

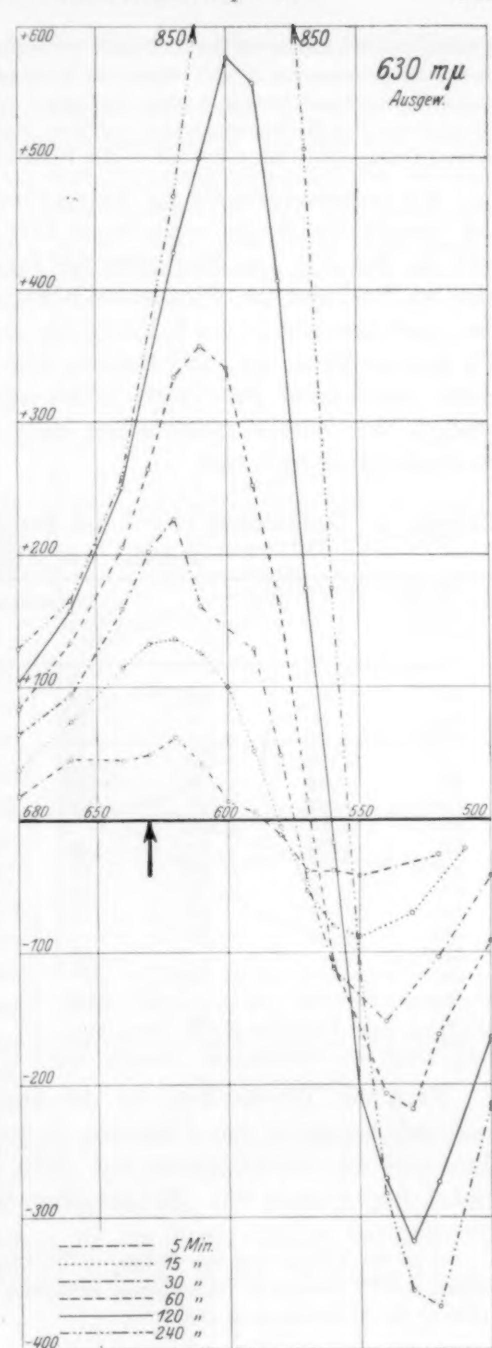
Die Energie der einfarbigen Strahlung wurde nicht gemessen, weil energetische Versuche noch nicht beabsichtigt waren. Sie war in den meisten Fällen so gross, dass schon nach 5 bis 15 Minuten messbare photodichroitische Veränderungen der Systeme auftraten. Die Platten waren nach vorbereitenden Versuchen so stark vorbelichtet, dass die Veränderungen maximal waren, ohne dass die Schicht so dunkel gefärbt wurde, dass die Messungen im Dichrometer erschwert waren, da diese ja zwischen gekreuzten Nicols, also im Auslöschungsgebiet, ausgeführt werden mussten. Der Gehalt an freiem Silber der Photochloridschichten wurde nach der von LÜHR[2]) für photographische Silberschichten ausgebildeten elektrometrischen Differentialtitration zu 1·25 bis 1·50 mg pro 9 × 12 cm Fläche bestimmt.

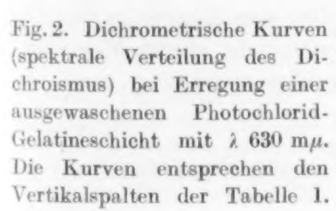
Die Beleuchtung des Dichrometers bei der Messung des Photodichroismus musste der Reinheit des Erregungslichts angepasst sein. Hierfür reichte ein kleiner Monochromator aus. Es wurde ein Instrument von FUESS verwendet, das mit einem Prisma für konstante Ablenkung von 60° ausgerüstet war. Der Eintrittsspalt wurde entfernt und durch die gerade Spirale einer kleinen Nitralampe von

[1]) E. GOLDBERG, Melliands Textilberichte 1927, Nr. 5; beschrieben bei ELVEGÅRD, STAUDE und WEIGERT, loc. cit. [2]) F. LÜHR, Diss. Leipzig 1929.

6 Watt ersetzt, die im Austrittsspalt abgebildet wurde. Die Wellenlängentrommel des Monochromators konnte vom Beobachtungsplatz am Okular des Polarisationsapparats aus mit Hilfe eines langen Stabes und eines Hebels gedreht werden. Die Teilung der Trommel wurde ebenfalls vom Beobachtungsplatz aus bei schwacher Beleuchtung mit einer Lupe abgelesen, so dass die zahlreichen Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen ohne die Genauigkeit beeinträchtigende Ermüdung durch unnötige Bewegungen ausgeführt werden konnten.

Bei der hier angewandten Messung bei monochromatischer Erleuchtung des Halbschattenfelds mit dem aus dem engen Austrittsspalt austretenden Licht war im Anfang eine kleine Störung vorhanden, die die Messgenauigkeit etwas verringerte. Da der Austrittsspalt senkrecht stand, war sein Bild in der Austrittspupille des LIPPICHschen Apparats wegen einer schwachen Prismenwirkung des kleinen Halbschattenprismas doppelt, und die Kante des Prismas verschwand bei der Gleichheitsstellung nicht vollständig. Dieser Fehler ist bei den grossen käuflichen Instrumenten mit fest angesetztem Monochromator ver-




Fig. 2. Dichrometrische Kurven (spektrale Verteilung des Dichroismus) bei Erregung einer ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit λ 630 mμ. Die Kurven entsprechen den Vertikalspalten der Tabelle 1.

mieden, weil bei diesen der Austrittsspalt horizontal liegt, so dass die beiden Bilder in der Austrittspupille in eine horizontale Linie zusammenfallen. In unserem Falle wurde, da der Monochromator nicht als Ganzes gedreht werden konnte, durch drei kleine verkittete Reflexionsprismen vor dem Austrittsspalt sein Bild ähnlich wie in den Prismenfernrohren optisch in die Horizontalrichtung gedreht.

Ein typisches Beispiel für den spektralen Verlauf des Dichroismus bei verschieden langen einfarbigen Erregungen bietet die Tabelle 1 und die Fig. 2[1]). Das Maximum der Erregungsfarbe lag bei 630 mμ, also im Rot, und die Photochloridschicht war ausgewaschen. Nach den Ausführungen in der I. Mitteilung liegt also hier reiner primärer Photodichroismus vor. Die Kurven sind nicht ausgeglichen, sondern geben durch nicht ganz glatte Linienzüge die wirklichen Messungen wieder. Wir werden später sehen, dass die geringen Abweichungen wahrscheinlich reell sind.

Tabelle 1. Dichroismus $\times 10^4$ bei Erregung einer ausgewaschenen Schicht mit λ 630 mμ.

Messfarbe in mμ	Erregungszeit					
	5′	15′	30′	60′	120′	240′
680	+18	+38	+62	+83	+103	+129
660	+45	+74	+94	+133	+158	+165
640	+45	+114	+159	+205	+250	+258
630	+49	+132	+202	+264		
620	**+62**	**+136**	**+227**	+334	+428	+471
610	+42	+126	+161	**+358**	+500	
600	+14	+100	—	+341	**+577**	+785
590	+06	+52	+129	+252	+557	**+850**
580	−11	−05	+49	+163	+407	+771
570	−38	−53	−45	+15	+175	+507
560	−38	−80	−112	−108	−17	+185
550	−42	−88	—	—	−206	−108
540	—	—	−152	−206	−270	−282
530	—	−70	—	−218	−318	−355
520	−26	—	−103	−162	−273	−367
510	—	−21				
500	—	—	−42	−91	−164	−214

Nach der Tabelle liegt bei der kürzesten vollständig durchgemessenen Erregung von 5 Minuten (1. Spalte) das Maximum des Dichroismus von 0·0062 bei 620 mμ. Dies entspricht einem Messungswinkel von etwa 0·40°. Da bei unserer Messanordnung noch ein

[1]) In der Tabelle und den Ordinaten der Diagramme ist der nach der II. Mitteilung, S. 394 bestimmte Dichroismus 10000 mal vergrössert eingetragen, auf der Abszisse die Wellenlänge in mμ.

Winkel von 0·01° messbar ist, wäre daher ein Maximum des Dichroismus noch bei einer Erregung von etwa 7 Sekunden nachweisbar. Wegen der geringen Ungleichmässigkeiten in der Kurve ist die Lage des wahren Maximums nicht genau festzulegen. Es liegt aber jedenfalls mit 620 mμ sehr nahe an dem Erregungsmaximum bei 630 mμ. Da die Halbwertsbreite des Erregungslichts bei der Reinigung mit den CHRISTIANSEN-Filtern[1]) in diesem Gebiet etwa 20 mμ und des aus dem Monochromator austretenden Messlichts wegen der Dicke der Leuchtspirale der Lampe etwa 8 mμ[2]) beträgt, ist keine genauere Übereinstimmung zu erwarten.

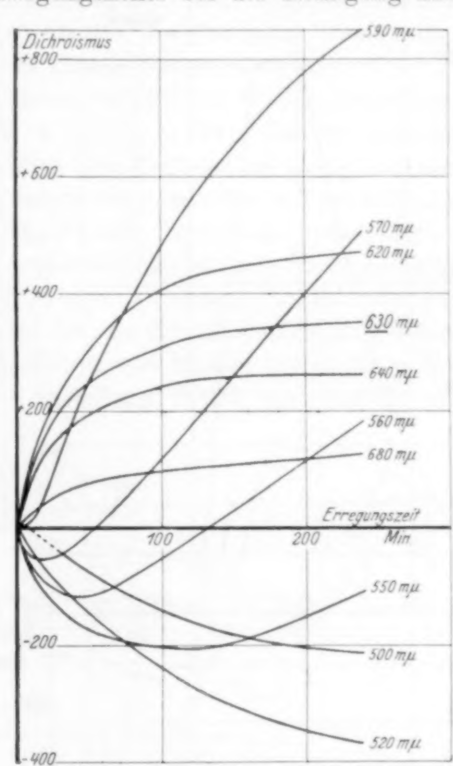


Fig. 3. Isochromaten des Dichroismus für zunehmende Erregungszeiten mit λ 630 mμ. Die Kurven entsprechen den Horizontalzeilen der Tabelle 1.

In Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen nimmt der Dichroismus auf der kurzwelligen Seite negative Werte an (inverser Effekt). Bei zunehmender Erregungszeit erhöht sich das Maximum des Dichroismus und verschiebt sich weiter nach dem kurzwelligen Spektralgebiet. Es wurde schon früher beobachtet, dass für Spektralgebiete, die kurzwelliger als das Erregungslicht sind, der negative oder inverse Effekt allmählich in einen positiven umschlägt, der jetzt sehr viel höhere Werte annehmen kann, wie der Dichroismus für die eigentliche Erregungsfarbe. Dies geht für die neuen Messungen deutlich aus der Fig. 3 hervor, in der die Isochromatenschar über einer Zeitabszisse eingetragen ist. Während für die (unterstrichene) Erregungsfarbe 630 mμ und auch für die längerwelligen Isochromaten

[1]) ELVEGÅRD, STAUDE u. WEIGERT, loc. cit., S. 159. [2]) Nähere Angaben: ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929.

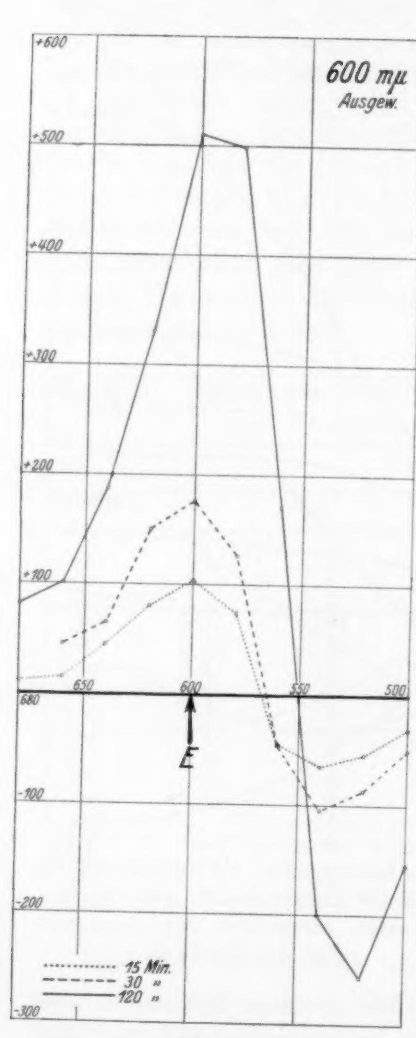


Fig. 4.

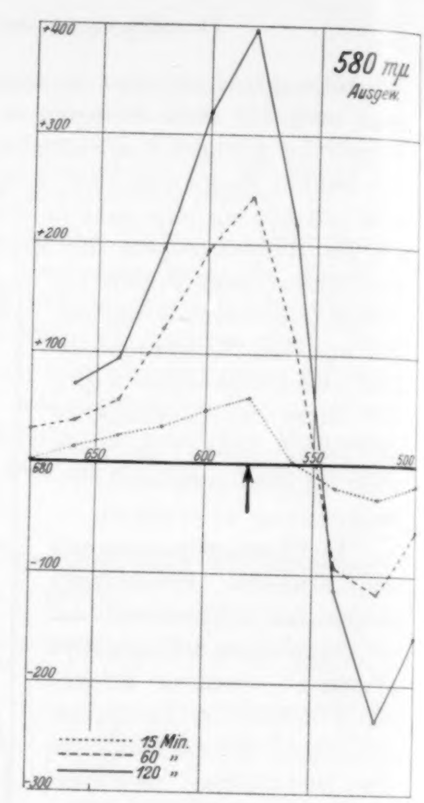


Fig. 5.

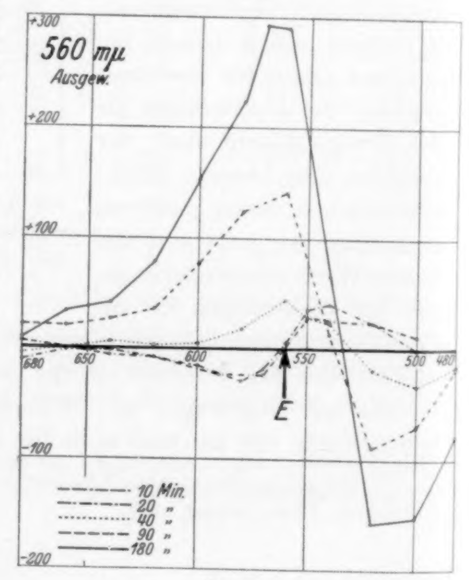


Fig. 6.

der Dichroismus einem Sättigungswert zustrebt, ist dies für die kürzerwelligen um so weniger der Fall, je weiter sie von der Erregungsfarbe entfernt sind.

Die Diskussion der Kurvenscharen von Fig. 2 zeigt also, dass für 630 mμ in den Anfangsstadien der Erregung eine recht gute dichrometrische Farbenanpassung vorhanden ist. Die dichrometrischen Kurven sind aber sehr viel breiter, als das vom Erregungsfilter durchgelassene Spektralgebiet von etwa 20 mμ Halbwertsbreite.

Bei Erregung derselben Schichten mit kürzeren Wellen bis 580 mμ bieten sich dieselben Bilder (Fig. 4 und 5, S. 246). Die Erregungen wurden allerdings nicht über ein so grosses Zeitintervall wie bei 630 mμ ausgedehnt und sind schwächer, zeigen aber stets das dichrometrische Maximum angenähert an der richtigen Stelle. So weit ein quantitativer Vergleich ohne energetische Messungen möglich ist, war die schwächere Wirkung durchaus zu erwarten. Denn: 1. nimmt die Energie des Kohlebogens nach Blau ab, 2. wird die von den Christiansen-Filtern durchgelassene Lichtmenge nach Blau immer kleiner und 3. lagen die früheren Erfahrungen nach der I. Mitteilung, S. 381, vor, dass die di-

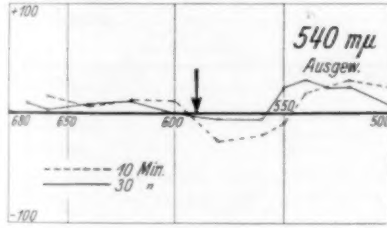


Fig. 7.

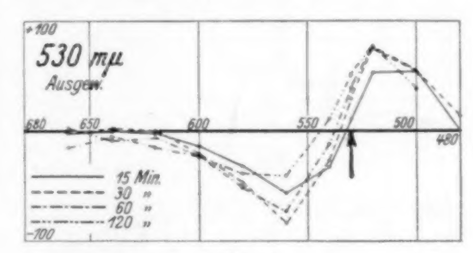


Fig. 8.

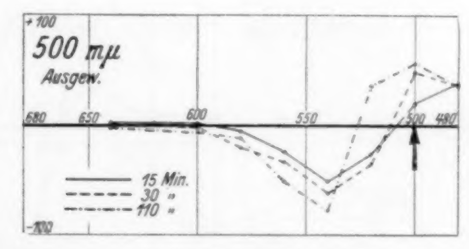


Fig. 9.

Fig. 4 bis 9. Dichrometrische Kurven bei einer Erregung einer ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit λ 600 bis 500 mμ. Die Erregungspfeile sind durch Pfeile gekennzeichnet. [In Fig. 7 (540 mμ) versehentlich an falscher Stelle bei 590 mμ.] Disskusion im Text.

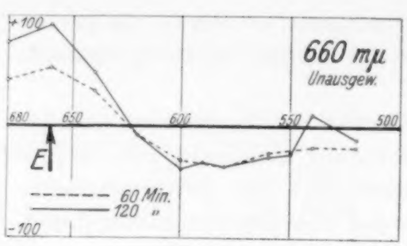


Fig. 10.

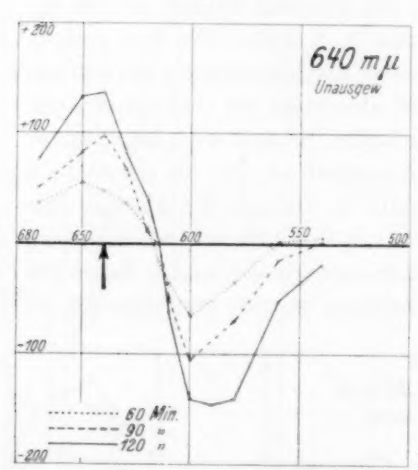


Fig. 11.

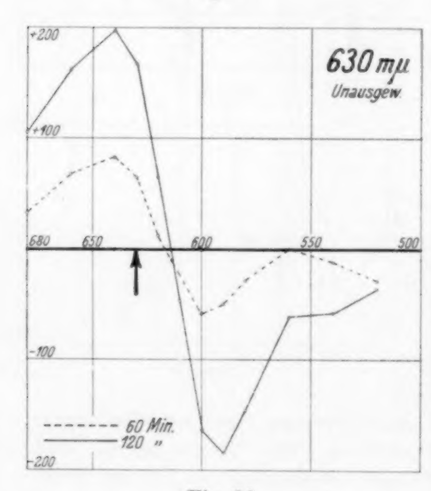


Fig. 12.

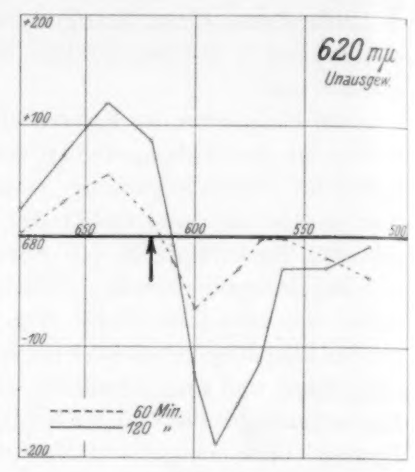


Fig. 13.

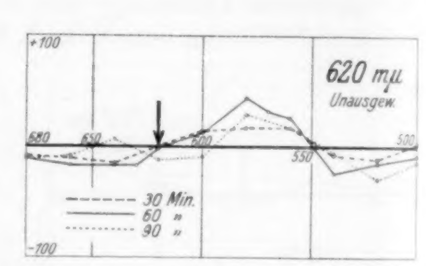


Fig. 14.

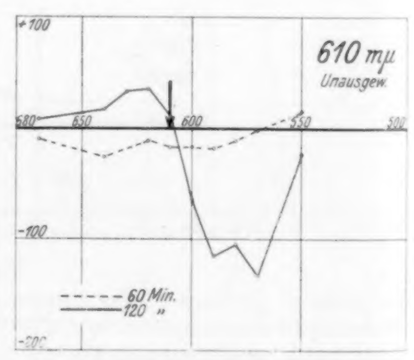


Fig. 15.

chroitischen Effekte im kurzwelligen Spektralgebiet immer schwächer als im langwelligen sind.

Bei Erregung mit 560 mμ (Fig. 6) zeigten sich aber auffallende Erscheinungen. Gerade im Erregungsgebiet wurde in den ersten Stadien der Erregung der Dichroismus negativ, das Maximum lag um 20 mμ nach der blauen Seite verschoben. Erst nach 40 Minuten Erregung stellten sich die gewohnten Kurvenformen ein und das Maximum lag an der richtigen Stelle. Noch anomaler verliefen die Kurven bei 540 mμ (Fig. 7[1]). Die Effekte waren nur gering, aber sicher auf der langwelligen Seite negativ. Man hatte bei der Beobachtung des Halbschattenfelds, wenn man die gewohnten normalen Veränderungen erwartete, ein Gefühl des Unbehagens. Die Schichten wurden fast gar nicht di-

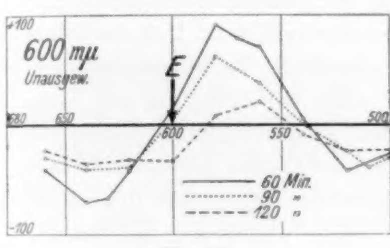


Fig. 16.

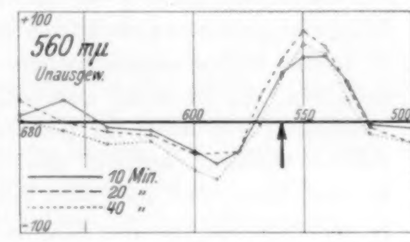


Fig. 18.

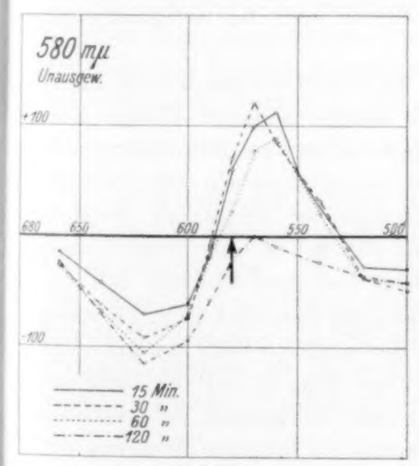


Fig. 17.

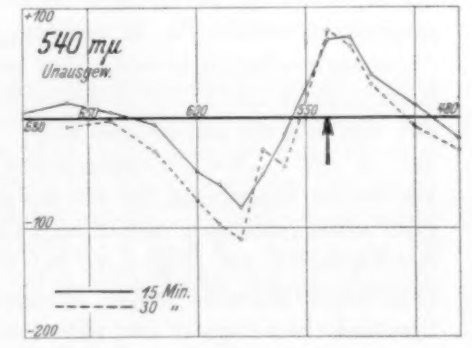


Fig. 19.

Fig. 10 bis 19. Dichrometrische Kurven bei Erregung einer unausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschicht mit λ 660—540 mμ.

[1]) Der Pfeil in Fig. 7 ist an falscher Stelle.

chroitisch oder zeigten nur schwache Effekte, die ganz unregelmässig ihr Vorzeichen wechselten. Man konnte fast annehmen, dass man sich schon so weit im kurzwelligen Gebiet befinde, in dem kein merklicher Dichroismus mehr auftritt.

Dass dies aber nicht der Fall ist, geht aus den Erregungen mit noch kürzeren Wellen hervor (530 und 500 mμ, Fig. 8 und 9). Hier bildet sich wieder ein Maximum im Gebiet der Erregungsfarbe aus, aber gleichzeitig entsteht ein Minimum auf der langwelligen Seite. Qualitativ konnte in diesen Fällen gezeigt werden, dass auch auf der Seite der kürzeren Wellen eine Negativierung eintritt, doch konnten bei unserer Messanordnung wegen zu starker Dunkelheit des Halbschattenfelds keine sicheren quantitativen Messungen gemacht werden. Der spektrale Verlauf der Erscheinung ist jedenfalls im Grün und Blaugrün ganz charakteristisch verschieden von dem im Rot, trotzdem in beiden Fällen ausgesprochene dichrometrische Farbenanpassungen eintreten. Es ist nicht wahrscheinlich, dass bei Erregung mit langwelligem Licht auch im Rot bei weiter ausgedehnter Messung ein zweites Minimum auftritt, denn das anomale Gebiet bei etwa 550 mμ spricht dafür, dass hier zwei entgegengesetzte Wirkungen des Lichts gewissermassen um den Sieg kämpfen. Wir bezeichnen die Farbenanpassungseffekte im langwelligen Gebiet als solche „I. Art“ und im kurzwelligen als „II. Art“. Zwischen beiden liegt das unregelmässige Indifferenzgebiet.

Ganz analoge Erscheinungen wie die beschriebenen werden beobachtet, wenn die Erregungen an nicht ausgewaschenen Platten vorgenommen werden, die in unserem Falle denselben Silbergehalt wie die ausgewaschenen hatten. Dies lehrt unmittelbar ein Blick auf die Kurven auf S. 248 u. 249, in denen Messungen bei Erregungen zwischen 660 und 540 mμ eingetragen sind. Bis 630 mμ ist der Verlauf nach der „I. Art“. Das Übergangsgebiet liegt zwischen 620 und 600 mμ. Die beiden Diagramme für 620 mμ zeigen das eine Mal (Fig. 14) einen ganz unregelmässigen Verlauf, und an einer anderen Schichtstelle mehr den Verlauf I. Art (Fig. 13). Bei 610 mμ (Fig. 15) ist der Dichroismus bei 60 Minuten langer Erregung fast im ganzen untersuchten Spektralgebiet negativ und nähert sich erst bei längerer Erregung der I. Art an. Bei 600 mμ (Fig. 16) ist nach 60 Minuten der Verlauf ausgesprochen II. Art. Die dichroitischen Effekte verschwinden aber wieder fast vollständig bei längerer Erregung, und es hat den Anschein, dass hier langsam der Verlauf I. Art den Sieg erringt. Schliesslich

verlaufen die Kurven zwischen 580 und 540 $m\mu$ (Fig. 17 bis 19) dauernd nach der II. Art. Die Maxima des Dichroismus sind aber nach der kurzwelligen Seite der Erregungsfarben verschoben, und erst bei 540 $m\mu$ ist die Farbenanpassung ziemlich richtig[1]).

In der folgenden kleinen Tabelle 2 sind die Kurventypen für die unausgewaschenen und ausgewaschenen Schichten zusammengestellt.

Tabelle 2.

Wellenlänge der Erregung in $m\mu$	660	640	630	620	610	600	580	560	540	530	500
Schicht unausgewaschen	I	I	I	Übergangsgebiet		II	II	II	II	—	—
Schicht ausgewaschen	—	—	I	—	—	I	I	Übergangsgebiet		II	II

Man erkennt, dass die Übergangsgebiete für beide Arten von Schichten, die sich nur durch die Gegenwart und Abwesenheit der farblosen Silbersalze und der organischen Säuren, mit denen die Auskopieremulsion präpariert worden war, unterscheiden, nicht gleich sind. Beim Auswaschen verschiebt sich das Übergangsgebiet zwischen der I. und II. Art von Farbenanpassung um etwa 60 $m\mu$ nach kurzwelligen Farben. Ihn ähnlicher Weise verschiebt sich auch die Absorption beim Auswaschen, und es ist durchaus anzunehmen, dass die Lage des Indifferenzgebiets mit der optischen Packungsdichte[2]) des Systems in Beziehung steht.

Diskussion.

Im vorstehenden wurden die Erscheinungen der Farbenanpassung in Photochloridschichten mit feineren Hilfsmitteln untersucht, als dies früher möglich war. Die Existenz einer Anpassung der dichroitischen Eigenschaften der erregten Schicht an die Wellenlänge der Erregungslichter wurde dabei mit Sicherheit festgestellt. Die Messungen waren erheblich genauer als ältere Beobachtungen über die Anpassung der Farbe belichteter Objekte an die Beleuchtungsfarbe, die seit mehr als

---

[1]) Es scheint, dass bei den nicht ausgewaschenen Platten die Verhältnisse durch die kompliziertere Zusammensetzung der Emulsion, vielleicht auch durch Störungen durch sekundären und induzierten Photodichroismus, nicht ganz so klar sind, wie bei den ausgewaschenen. Die Hauptkurventypen und das Übergangsgebiet sind aber unzweifelhaft zu erkennen. [2]) Vgl. I. Mitteilung, S. 384.

100 Jahren das Interesse der Naturforscher erregt[1]). Die letzte Grenze für die Schärfe der Farbenanpassung konnte allerdings noch nicht ermittelt werden, da immer noch relativ breite Spektralgebiete bei der Erregung mit den CHRISTIANSEN-Filtern wirksam waren. Man kann daher noch nicht sagen, ob etwa die beiden gelben Quecksilberlinien 5791 und 5770 ÅE, oder gar die beiden *D*-Linien dichrometrische Kurven verschiedener Form ergeben. Die Tatsache, dass die Kurven der Diagramme immer erheblich breiter waren, als die Reinheit des Erregungslichts, spricht dafür, dass die Farbenanpassung auch bei Erregung mit wirklich monochromatischem Licht immer auch auf benachbarte Spektralgebiete übergreift[2]). In der folgenden V. Mitteilung werden wir Farbstoffsysteme kennenlernen, bei denen die Farbenanpassung viel schärfer als bei den Photochloriden ist.

Über die Beobachtung der Farbenanpassung selbst hinaus konnte aber durch die neuen Versuche eine ganz neue Erscheinung festgestellt werden, dass es mindestens zwei verschiedene Arten von Anpassungseffekten gibt, die wir als solche I. und II. Art bezeichnet haben. Sie konnten durch die quantitative Beobachtung der „inversen Effekte" getrennt werden (negativer Dichroismus). Das Auftreten von negativem Dichroismus wurde schon früher eingehend untersucht, und zwar wurde aus den Beobachtungen mit noch relativ unreinen Erregungs- und Messlichtern geschlossen, dass er regelmässig in den erregungsfremden Spektralgebieten auftrat. Es wurde hieraus geschlossen, dass die Farbenanpassungen erheblich besser sind, als dies auf Grund der Vorstellungen von O. WIENER[3]) erwartet werden konnte, da die Durchlässigkeit der Schichten nicht nur für die Farbe des Erregungslichts vergrössert, sondern daneben für die erregungsfremden Farben verringert wurde. Die inversen Effekte wurden aber früher in ausgesprochenem Masse hauptsächlich auf der kurzwelligen Seite der Erregungsfarbe beobachtet, und nur bei Erregung mit einem unreinen Blau traten sie damals vorübergehend auch auf der langwelligen Seite auf. Wir wissen jetzt aus den neuen Messungen, dass für die „langwelligen" Erregungsfarben eine Negativierung nur auf der kurzwelligen, für die „kurzwelligen" Erregungsfarben dagegen auch auf der langwelligen Seite

---

[1]) Vgl. Literatur bei O. WIENER, WIED. Ann. Phys. **55**, 225. 1895. F. WEIGERT, Vrhdlg. Physikal. Ges. **21**, 479. 1919. [2]) Dies ging auch aus einigen Versuchen mit der roten *Cd*-Linie 6438 ÅE hervor (ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929). [3]) O. WIENER, loc. cit.

vorkommt. Die Spektralgebiete, welche den langwelligen oder kurzwelligen Strahlen zuzurechnen sind, sind aber je nach dem untersuchten System verschieden. Wir sahen, dass die Grenze durch das Auswaschen der Photochloridschichten um etwa 60 mμ nach Blau verschoben wurde.

Die beiden Arten der Farbenanpassung können wir als einen neuen Fall von antagonistischer Wirkung des kurz- und langwelligen Lichts auffassen, für die eine Reihe von Beispielen bekannt sind. Da z. B. die in den Fig. 11 und 17 gezeichneten dichrometrischen Kurven für die Typen I. und II. Art fast wie Spiegelbilder aussehen, so ist zu erwarten, dass eine mit kurzwelligem Licht erzeugte Farbenanpassung II. Art durch nachträgliche Erregung mit langwelligem Licht wieder rückgängig gemacht werden kann und umgekehrt. Die experimentellen Prüfungen solcher reversiblen Veränderungen des Dichroismus durch sukzessive verschiedenartige Erregungen und eine dichroitische Indifferenz mit gemischtem polarisiertem Licht werden bearbeitet und sollen in einer späteren Mitteilung beschrieben werden. Dass sie in Wirklichkeit existieren, geht aus zahlreichen früheren Beobachtungen mit unreinem Licht hervor, die damals mehr als Anomalien aufgefasst wurden, und besonders aus der dichroitischen Indifferenz der mittleren Spektralgebiete, die in den Fig. 7 und 14 zum Ausdruck kommt.

Von bekannten Beispielen der antagonistischen Wirkung des lang- und kurzwelligen Lichts seien hier nur erwähnt: Die Erscheinungen der von Marckwald[1]) entdeckten Phototropie lichtempfindlicher Kristalle, die sich in einer Färbung durch kurzwelliges und einer Entfärbung durch langwelliges Licht äussert. Die Auslöschung der Phosphorescenz erregter Phosphore[2]), die photographischen Entwicklungsphänomene, die unter dem Namen des Herrschel-Effekts zusammengefasst sind und gerade in neuerer Zeit wieder eingehende Bearbeitung erfahren haben[3]), Beobachtungen am Becquerel-Effekt und die zahlreichen antagonistischen Strahlungswirkungen an biologischen Objekten. Sie wurden vor einigen Jahren in einer ausführlichen Monographie von Fräulein Rabel[4]) zusammengestellt. Hierzu kommen

---

[1]) W. Marckwald, Z. physikal. Chem. **30**, 143. 1890. H. Stobbe, Liebigs Ann. **359**, 1. 1908. Literatur bei F. Weigert, Z. Elektrochem. **24**, 222. 1918.
[2]) Literatur bei P. Lenard, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XXIII., 2; Kap. XI. Leipzig 1928.
[3]) Literatur bei Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren. Kap. XIV. Halle 1927 und neuere Arbeiten von Lüppo-Cramer.
[4]) G. Rabel, Z. wiss. Photogr., **19**, 69. 1919

noch die in der III. Mitteilung, S. 103, beschriebenen Erscheinungen des induzierten Photodichroismus, der im langwelligen und kurzwelligen Licht mit entgegengesetztem Vorzeichen auftrat.

Als Erklärung für die antagonistischen Effekte werden in der wissenschaftlichen Literatur noch häufig verschiedenartige Wirkungen des kurz- und langwelligen Lichts angenommen, das im ersten Falle „reduzierend", im zweiten Falle „oxydierend" wirken soll. Abgesehen von der Tatsache, dass ein wirklicher experimenteller Nachweis einer reduzierenden oder oxydierenden Wirkung noch niemals erbracht worden ist, zeigen die in dieser Mitteilung aufgefundenen neuen antagonistischen Effekte so ausgesprochen spezifische Eigenschaften, dass derartig primitive Erklärungsversuche überhaupt nicht diskutabel sind.

Ihnen wird vielmehr am zwanglosesten die Vorstellung einer durch das Licht bewirkten „Micellardeformation" gerecht, auf welche schon mehrfach hingewiesen wurde. Unter einem „Micell" soll hier im Sinne von Nägeli eine Art „Molekularschwarm" oder eine „Molekularwolke" verstanden werden[1]), in welcher die Einzelmoleküle allerdings ungeordnet, aber nicht homogen zusammengelagert sind. Über die Dichteverteilung in dem Micell wurden schon vor einer Reihe von Jahren durch Vergleich mit Gaskugeln einige spezielle Annahmen gemacht[2]). Wegen der verschiedenen Dichte der eng gepackten Einzelteilchen, die im Falle der Photochloride aus Chlorsilber, Silber, Gelatine und den bei der Präparation zugesetzten Stoffen bestehen, sind die Absorptionsverhältnisse von Punkt zu Punkt in dem Micell verschieden. Die Micellardeformation durch Erregung mit rotem Licht findet daher an anderer Stelle des Micells statt, als durch grünes oder blaues Licht, und die beobachteten antagonistischen Wirkungen deuten an, dass die Deformation durch einfarbiges Licht unter bestimmten Bedingungen durch Deformationen an einer anderen Stelle wieder rückgängig gemacht werden können. Durch Erregung mit polarisiertem Licht erhält das Micell eine Symmetrieachse in Richtung des Lichtvektors. Man sieht an den in dieser Mitteilung beschriebenen Versuchen besonders deutlich, in wie vielseitiger spezifischer Weise die Micelle durch Absorption von Lichtquanten, die sich nur durch ihren Energiegehalt unterscheiden, deformierbar sind.

[5]) Vgl. die etwas andere Definition bei H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1923, S. 511. [2]) F. Weigert, Z. Physik 3, 446. 1920.

Wegen speziellerer Vorstellungen über die Art der Micellardeformationen sei auf das früher Gesagte[1]) verwiesen. Sie genügen zur Deutung fast aller beobachteten Erscheinungen[2]), werden aber viel-

[1]) F. WEIGERT, Z. Physik 3, 446. 1920.

[2]) Es sei darauf hingewiesen, dass ausser der von mir vorgeschlagenen Deutung für die Erscheinungen des Photodichroismus mit Hilfe der Micellardeformationen noch eine andere Erklärung durch H. ZOCHER und K. COPER vorliegt (Z. physikal. Chem. **132**, 311. 1928). ZOCHER und COPER stellten fest, dass für viele accidentell doppelbrechende und dichroitische Systeme, besonders Farbstoffe, die BABINETsche Regel gilt, d. h., dass die Beziehungen zwischen Absorptionsmaximum und anomaler Dispersion auch für den Dichroismus und die Doppelbrechung vorhanden sind. Sie übertrugen diese Erfahrungen auch auf sehr stark photodichroitische Schichten, die ungefähr den Kurven für 120 und 240 Minuten dauernde Erregung der Fig. 2 dieser Arbeit entsprachen, unter welchen Bedingungen die Farbenanpassungen schon weitgehend verwischt sind. Sie verlegten die beobachteten optischen Effekte in längliche Silberultramikronen und versuchten durch eingehende Diskussion auch den inversen Effekt auf der kurzwelligen Seite zu deuten. Die hier beschriebenen negativen Werte auf der langwelligen Seite bei den Farbenanpassungen zweiter Art sind mit diesen Vorstellungen im Widerspruch. Die Farbenanpassungen selbst wurden durch eine Art HERSCHEL-Effekt gedeutet, der ausdrücklich von ZOCHER und COPER als eine „oxydierende“ Wirkung des Lichts bezeichnet wurde. Hierdurch sollen die gestreckten Silberultramikronen, die in der Schwingungsrichtung des erregenden polarisierten einfarbigen Lichts liegen, und diese Farbe vorwiegend absorbieren, verschwinden, wodurch ein positiver Dichroismus gerade für diese Farbe, also eine dichrometrische Farbenanpassung verständlich wird. Die von mir beobachtete Unveränderlichkeit der Silbermenge bei den Anpassungseffekten (vgl. I. Mitteilung, S. 381) wird dann so erklärt, dass die bei der Entstehung von Silberionen aus Silberultramikronen frei werdenden Elektronen andere Silberionen des gleichzeitig vorhandenen Halogensilbers zu metallischem Silber reduzieren. Dieser Erklärungsversuch war schon vor seiner Publikation durch einige ältere Arbeiten von mir entkräftet, die ZOCHER und COPER leider übersehen hatten (Vrhdlg. Physikal. Ges. **21**, 623. 1919. Z. Physik **3**, 437. 1920). Ausserdem war in Gemeinschaft mit POHLE (Kolloid-Ztschr. **28**, 153. 1921) ausdrücklich nachgewiesen worden, dass die Silberultramikronen nicht an den Anpassungseffekten beteiligt sind. Die Erscheinungen des sekundären Photodichroismus, bei denen Verschiebungen des Absorptions- und Dichroismusmaximums auftreten, bei denen also eine Mitwirkung benachbarter Moleküle bei der Absorption in Betracht kommt, lassen sich überhaupt nicht mit den Abbeugungs- und Absorptionserscheinungen an Ultramikronen erklären, sondern nur durch die Beeinflussung durch Teilchen, die enger gepackt sind als die Lichtwellen. Sie sind also ultramikroskopisch nicht auflösbar, und die Annahme optisch zusammengehöriger Micelle ist daher unabweislich. Die neuen Beobachtungen über die antagonistischen Wirkungen der verschiedenen Strahlenarten und besonders die unmittelbar mit den Erscheinungen des primären Photodichroismus im Zusammenhang stehenden Beobachtungen am induzierten Photodichroismus sind mit den Vorstellungen von ZOCHER und COPER überhaupt nicht zu behandeln. F. WEIGERT.

leicht bei weiterem Eindringen, besonders in die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus abzuändern sein. Die Übertragbarkeit der Micellardeformation als Zwischenglied zur Erklärung der erwähnten anderen antagonistischen Strahlenwirkungen kann für den induzierten Photodichroismus und für den HERRSCHEL-Effekt als gesichert angenommen werden, da ja im Grunde dieselben Systeme vorliegen, welche auch die primär photodichroitischen Effekte zeigen. Für die Phototropie, Phosphorescenz, die lichtelektrischen Effekte und die biologischen Vorgänge ist es sehr wahrscheinlich, dass die sehr allgemeinen Micellardeformationen auch hier die eigentliche Ursache der Spezifität sind. Dies muss natürlich durch besondere Versuche erwiesen werden.

Bei den speziellen, in dieser Mitteilung untersuchten Photochloridsystemen zeigt die Verschiebung des Indifferenzgebiets, dass

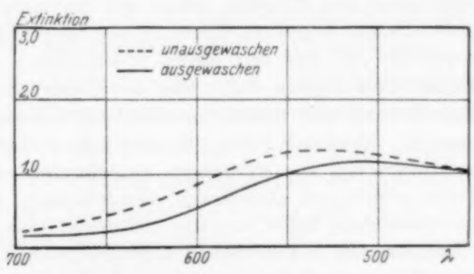


Fig. 20. Extinktion der in dieser Arbeit untersuchten unausgewaschenen und ausgewaschenen Photochlorid-Gelatineschichten vor der Erregung.

schon allein das Auswaschen der farblosen, in den Auskopieremulsionen enthaltenen Bestandteile die optischen Eigenschaften der Micelle weitgehend verändern kann, trotzdem der eigentlich färbende Anteil, das fein verteilte Silber, unverändert bleibt. Wahrscheinlich werden die Einzelmicelle in jeder der beiden Arten von Systemen nicht alle gleichartig sein, und die beobachteten optischen Eigenschaften sind nur statistisch zu bewerten. Wenn alle Micelle dieselbe Struktur hätten, würde sehr wahrscheinlich das Indifferenzgebiet, in dem sich die dichroitischen Effekte der lang- und kurzwelligen Farben gerade kompensieren, bei einer ganz bestimmten Wellenlänge liegen. Die in Wirklichkeit beobachtete Breite dieses Spektralgebiets und auch die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Kurven, die sie z. B. in den Fig. 13 und 14 zum Ausdruck bringen, spricht dagegen für eine gewisse Variabilität der Micellareigenschaften. Hierüber werden weitere Versuche,

die sich vor allen Dingen auf Veränderungen bei der Präparation der lichtempfindlichen Systeme zu beziehen haben, Aufschluss geben.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Indifferenzgebiet mit dem Maximum der Extinktion der Micelle zusammenfällt. Aus der Fig. 20 geht nun in der Tat hervor, dass die Absorption der ausgewaschenen Schichten gegen die unausgewaschene nach Blau verschoben ist. Der gemessene Wert setzt sich aber sicher aus Teilextinktionen von Bestandteilen des Systems zusammen, die nicht an den photodichroitischen Effekten beteiligt sind. Hierzu gehört zunächst das Chlorsilber, das aber nicht viel zur Gesamtextinktion in dem Gebiet zwischen 700 und 450 mμ beiträgt, weil die unbelichteten Platten nur im Blau und Violett schwach absorbieren. Dagegen haben Silberultramikronen, die beim Anlaufen entstehen, beträchtlichen Anteil an der Gesamtabsorption. Es wurde aber schon darauf hingewiesen[1]), dass die farbigen Ultramikronen bei den Anpassungseffekten an die Farbe und Schwingungsrichtung des Lichts nicht beteiligt sind. Der Anteil der Ultramikronen an der Gesamtextinktion konnte noch nicht gesondert bestimmt werden, so dass wir auch noch nicht die wahre Absorption der Micelle kennen. Für ihre Bestimmung, die zur näheren Erforschung ihrer optischen Struktur notwendig ist, müssen wahrscheinlich indirekte Methoden herangezogen werden.

[1]) F. Weigert und H. Pohle, Kolloid-Ztschr. **28**, 153. 1921.

Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Instituts.
Mai 1929.

Photodichroismus und Photoanisotropie. V.

Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen.

Von

Fritz Weigert und M. Nakashima.

(Mit 26 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 29.)

Mit denselben Hilfsmitteln, die in der IV. Mitteilung verwendet wurden, wurden verschiedene lichtempfindliche Farbstoffschichten untersucht. Dabei ergab sich, dass das Licht in diesen Systemen zwei ganz verschiedene Wirkungen ausüben kann, die durch die Form der dichrometrischen Kurve bei polarisierter Erregung erkannt werden können. Bei schwacher Erregung finden sehr scharfe Farbenanpassungen an, und die spezielle Form der Exinktionskurve des Farbstoffs beeinflusst die Kurven nicht. Bei starker Erregung ist die Extinktion allein massgebend für die Kurvenform und eine spezifische Wirkung der verschiedenen Farben tritt nicht ein. Die Farbenanpassungs-Effekte sind ebenso wie bei den Photochloriden von zweierlei Art, und es werden antagonistische Wirkungen des lang- und kurzwelligen Lichtes teils direkt, teils indirekt durch Analyse der Wirkung gemischten Lichtes festgestellt. Die Beziehungen der neuen Effekte zu bekannten photochemischen Eigenschaften der Farbstoffe werden diskutiert.

Die vorliegende Mitteilung[1]) behandelt die Farbenanpassung verschiedener Farbstoffsysteme durch Untersuchung der spektralen Verteilung der dichrometrischen Kurven. Dass die Nuance lichtempfindlicher Farbstoffe spezifisch durch die Farbe des beleuchtenden Lichts verändert werden kann, wurde zum ersten Male von GARBASSO[2]) beobachtet. Er stellte fest, dass Cyaninschichten eine rötliche oder bläuliche Nuance annehmen, je nachdem sie mit rotem oder grünem Licht bestrahlt worden waren. Dasselbe soll für ein bestimmtes Nachtblau gelten. Diese Beobachtung einer „physiologischen Farbenanpassung“[3]) konnte von dem einen von uns bestätigt werden[4]).

[1]) Vgl. F. WEIGERT, I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 377. 1928. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 389. 1928. III. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **4**, 83. 1929. F. WEIGERT und E. ELVEGÅRD, IV. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **4**, 239. 1929. [2]) G. GARBASSO, Nuov. cim. [4] **8**, 283. 1898. [3]) Als „physiologisch“ soll die Farbenanpassung bezeichnet werden, wenn man mit dem Auge wirklich eine Veränderung der Nuance sieht, als „photometrisch“, wenn sie sich auch merklich durch Veränderung des Extinktionsspektrums ausdrückt, und schliesslich als „dichrometrisch“, wenn sie mit den empfindlichen dichrometrischen Methoden messbar ist. [4]) F. WEIGERT, Z. Physik **5**, 410. 1921. Z. Elektrochem. **27**, 481. 1921. PFLÜGERS Arch. **190**, 177. 1921. Z. physikal. Chem. **100**, 537. 1922.

indem auf einer Cyanin-Kollodiumschicht ein lichtstarkes Spektrum abgebildet wurde. Der kleine ausgeblichene Spektralstreifen wurde nicht vollständig farblos, sondern behielt auf der roten Seite eine rötliche und auf der blauen Seite eine bläuliche Nuance bei. Dasselbe Resultat ergaben übrigens auch andere schnell ausbleichende photographische Sensibilisierungsfarbstoffe, wie Pinacyanol, Orthochrom usw. in Kollodiumschichten. Die Erscheinung wurde dann mit dem König-Martensschen Spektralphotometer quantitativ untersucht und als „photometrische Farbenanpassung“ bestätigt, so dass die Tatsache der Farbenanpassung gesichert ist. Es war nämlich von vornherein nicht ganz ausgeschlossen, dass bei der beobachteten physiologischen Farbenanpassung nur Täuschungen durch den Simultankontrast vorliegen. Denn die blau gefärbte Cyaninschicht bleicht wegen des Absorptionsmaximums im Orange und durch die stärkere Lichtkonzentration auf der roten Seite des prismatischen Spektrums künstlicher Lichtquellen in diesem Gebiet schneller aus, als auf der blauen. Bei der Beobachtung des kleinen Spektrumbildes auf blauem Grund kann daher durch den Simultankontrast die langwellige Seite etwas rötlicher oder gelblicher aussehen, als die kurzwellige, wodurch eine „physiologische“ Farbenanpassung vorgetäuscht sein könnte.

Die frühere Beobachtung, dass gerade die hier betrachteten Farbstoffe in Kollodiumschichten auch die Erscheinung des primären Photodichroismus zeigten[1]), erlaubte nun eine exaktere, ganz objektive Prüfung der spezifischen Wirkung der verschiedenen Strahlenarten durch Untersuchung der „dichrometrischen Farbenanpassung“. Hierunter wird wie früher die Tatsache verstanden, dass der Dichroismus bei Erregung der Schichten mit einer bestimmten Farbe, gerade für diese Farbe ein Maximum hat. Die ausgebildeten feinen Messmethoden erlaubten die Effekte bei so geringen optischen Veränderungen der Schichten quantitativ zu messen, bei denen eine „photometrische“ oder gar eine „physiologische“ Farbenanpassung überhaupt noch nicht nachweisbar ist.

Die dichrometrische Farbenanpassung wurde an Cyanin-Kollodiumschichten bei Erregung mit farbigem polarisiertem Licht durch dichrometrische Messungen in verschiedenen Spektralgebieten nachgewiesen. Es zeigte sich aber bei diesen Versuchen, dass die Farben-

---

[1]) F. Weigert, Vrhdlg. Physikal. Ges. **21**, 486. 1919. Vgl. auch das vorhergehende Zitat.

anpassungen nicht sehr rein waren, weil bei der Erregung auch in farbigem Licht immer das ganze Cyaninmolekül durch Oxydation verschwand, so dass im ganzen vom Cyanin absorbierten Spektralgebiet ein dichroitischer Effekt auftrat. Die Vermutung, dass man hier durch Anwendung reinerer Erregungs- und Messbeleuchtung, ebenso wie bei den in der IV. Mitteilung beschriebenen Versuchen an Photochloriden, zu einfacheren Resultaten kommen würde, wird durch vorliegende Mitteilung bestätigt. Es hat sich nämlich gezeigt, dass die Farbenanpassung der Farbstoffschichten unter bestimmten Bedingungen von ganz überraschender Schärfe ist, wenn man die lichtstarken monochromatischen Farbfilter nach CHRISTIANSEN[1]) zur Erregung verwendet.

Die Apparatur zur Erregung und Messung der Effekte war dieselbe, die in der vorigen IV. Mitteilung[2]) beschrieben wurde. Der einzige Unterschied bestand darin, dass nach der Differentialmethode gearbeitet wurde, die in der II. Mitteilung[3]) zur Messung des induzierten Photodichroismus zur Anwendung kam. Es wurde deshalb entsprechend der Fig. 5 der II. Mitteilung vor dem zu untersuchenden Objekt *O* der Fig. 1 der IV. Mitteilung an Stelle eines einfachen Nicols eine quadratische Zwischenblende, ein doppelt brechendes WOLLASTON-Prisma und ein kurzbrennweitiges Objektiv eingeschaltet, mit dem das Doppelbild der Blende auf der Platte abgebildet wurde[4]). Das Aussehen des Halbschattenfeldes im Dichrometer entspricht dann der Fig. 2 der II. Mitteilung, und ebenso wie man es an den Fig. 2 und 5 der III. Mitteilung sieht, kann das Vorzeichen des Photodichroismus und sein Wechsel durch Beobachtung der Lage der hellen und dunklen Quadranten des Beobachtungsfeldes leicht festgestellt werden. Da wir aber hier primären Photodichroismus und nicht induzierten untersuchten, war es nicht erforderlich, jede Erregung an einer anderen Stelle der Schicht auszuführen[5]). Man konnte daher die Verschiebungseinrichtung für die Plattenstreifen (S. 396 der II. Mitteilung) fortlassen und die immer an dieselbe Stelle der Erregungsapparatur gesetzte Schicht in mehreren Belichtungsstufen erregen und messen, wie dies in der vorigen IV. Mitteilung mit den Photochloridschichten geschehen ist. Durch Anwendung der Differentialmethode und der in der IV. Mitteilung[6]) erwähnten Bequemlichkeiten bei der dichrometrischen Messung war die Durchuntersuchung eines sehr grossen Materials durch den einen von uns (N.) in relativ kurzer Zeit möglich. Eine weitere Erleichterung bedeutet die Verwendung des Spektrodensograph von GOLDBERG[7]), der die Extinktionsspektren der untersuchten Systeme schnell aufzunehmen gestattete.

[1]) F. WEIGERT und H. STAUDE, Z. physikal. Chem. **130**, 607. 1927. E. ELVEGÅRD, H. STAUDE u. F. WEIGERT, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 149. 1929. [2]) Loc. cit. [3]) Loc. cit. [4]) Bei der Autokollimation in der Filteranordnung wurde bei diesen Versuchen kein Hohlspiegel mit Oberflächenversilberung, sondern ein plankonvexes Brillenglas mit versilberter hinterer Planfläche verwendet, da die Oberflächenversilberung in der Laboratoriumsluft leicht anlief. [5]) Vgl. II. Mitteilung, S. 393. [6]) Loc. cit., S. 243. [7]) Zitat: Z. physikal. Chem. (B) **2**, 152. 1929.

Die Wahl gerade der Cyanin-Kollodiumschichten bei den früheren Untersuchungen war mehr zufällig. Wenn auch durch Handversuche schon festgestellt war, dass die photodichroitischen Effekte bei Farbstoffen verschiedenster Art auftraten, so war zu erwarten, dass irgendwelche Farbstoffe die Effekte besonders gut zeigten. Es wurden deshalb jetzt zunächst die Absorptionsspektren von acht bekannten photographischen Sensibilisierungsfarbstoffen, und zwar ein Cyanin von Kahlbaum, und die Farbstoffe Pinachrom, Orthochrom, Pinacyanol, Pinaflavol, Pinaverdol, Pinasafrol und Pinachromviolett von Hoechst in Kollodium, und teilweise auch in Gelatineschichten untersucht. Ausserdem wurden einige Versuche an einigen Sensibilisierungsfarbstoffen angestellt, die noch nicht im Handel sind, und die von Herrn Dr. König vor einigen Jahren zur Verfügung gestellt waren. Über das ganze Versuchsmaterial wird der eine von uns (N.) später ausführlich an anderer Stelle berichten, während hier nur die wesentlichen Resultate mitgeteilt werden sollen.

Die Präparation der Farbstoff-Kollodiumschichten geschah in der schon von Lasareff[1]) vorgeschlagenen Weise. Die in der üblichen Weise mit 2%igem Kollodium überzogenen $^9/_{12}$-Glasplatten wurden nach dem Trocknen mit einigen Kubikzentimetern einer alkoholischen Farbstofflösung übergossen. Nach 1 Minute wurde die Farbstofflösung abgegossen und die Platte im Dunkeln zum Trocknen aufgestellt. Die im folgenden angegebene Konzentration der Farbstoffe in den Kollodiumschichten bezieht sich auf die verwendete Alkohollösung. Die Gelatineplatten wurden durch Aufgiessen von 10 cm³ einer 6%igen Gelatine für Lichtfilter (Agfa) auf eine $^9/_{12}$-Platte hergestellt, nachdem 1 cm³ einer alkoholischen Farbstofflösung zugesetzt war. Die angegebene Konzentration bezieht sich auf das flüssige Gemisch. Von den ziemlich gleichmässig gefärbten Platten wurden kleine Stücken abgeschnitten, deren Extinktion im Spektrodensograph und deren Dichroismus nach Erregung im Dichrometer gemessen wurde.

Die Erregung geschah zunächst mit weissem Bogenlampenlicht in der normalen Anordnung für die Christiansen-Filter, aus der der Filtertrog entfernt war. Es wurde eine selbstregulierende Bogenlampe für 15 Amp. benutzt, und die Erregungszeit betrug 10 bis 30 Minuten.

In den folgenden Fig. 1 bis 12 ist auf der linken Seite der im Dichrometer gemessene Winkel 2 α aufgetragen, der durch Multiplikation mit 0·015 den Zahlenwert für den Dichroismus D selbst ergibt[2]). Dieselbe Skala entspricht auch der Extinktion der Schicht, die durch

[1]) P. Lasareff, Ann. Phys. **24**, 662. 1907. F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, S. 58. Leipzig 1927. [2]) Vgl. III. Mitteilung, S. 90.

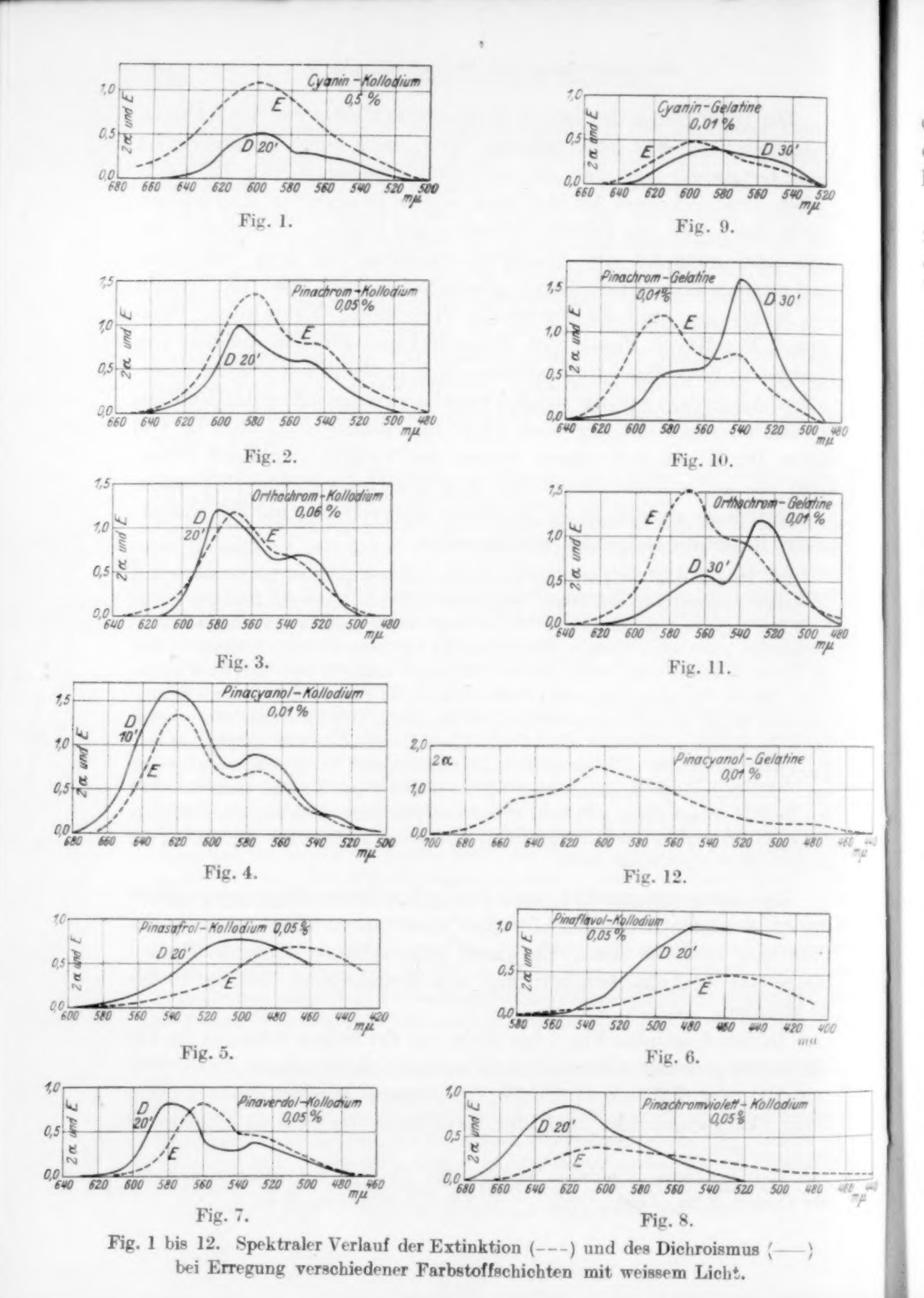


Fig. 1 bis 12. Spektraler Verlauf der Extinktion (---) und des Dichroismus (—) bei Erregung verschiedener Farbstoffschichten mit weissem Licht.

die gestrichelte Linie angegeben ist, während die ausgezogene Kurve den Dichroismus angibt. Auf der Abszissenachse sind die Wellenlängen in mμ bei der Messung verzeichnet.

Aus den Diagrammen Fig. 1 bis 8 geht hervor, dass die dichrometrische Kurve in den Kollodiumschichten annähernd parallel mit den Extinktionskurven der Farbstoffe verlaufen. Die regelmässige Verschiebung nach dem langwelligen Ende des Spektrums kann zunächst noch nicht als sicheres Anzeichen für eine Farbenanpassung betrachtet werden. Nach den Versuchen von LASAREFF[1]) ist allerdings eine vollständige Parallelität der Absorptionskurve mit der Ausbleichkurve, die in diesem Falle durch den Dichroismus dargestellt wird, zu erwarten, aber nur, wenn die Energie der Lichtquelle in allen Spektralgebieten die gleiche ist. Im Bogenlampenspektrum ist aber die Energie im Rot am grössten, wodurch die Verschiebung des Maximums nach Rot erklärt werden könnte.

Dass aber auch bei Weiss-Erregung schon spezifische Wirkungen der verschiedenen Spektralgebiete zur Geltung kommen, geht aus den neben den entsprechenden Fig. 1 bis 3 stehenden Diagrammen Fig. 9 bis 11 hervor, welche für die drei Farbstoffe Cyanin, Pinachrom und Orthochrom die spektrale Verteilung von Extinktion und Dichroismus in Gelatineschichten darstellen. Während für Cyanin der Unterschied gegen die Kollodiumschichten nur durch eine schwache Verschiebung des dichrometrischen Maximums nach Blau zum Ausdruck kommt, sind die Kurvenformen beim Pinachrom und Orthochrom vollkommen andere, und eine Pinacyanol-Gelatineschicht (Fig. 12) ist auch bei längerer Erregung (80 Minuten) mit weissem Licht praktisch vollkommen unempfindlich. Für einen derartigen Verlauf der dichrometrischen Kurven kann die erwähnte Erklärungsmöglichkeit nicht mehr herangezogen werden, und es müssen ausgesprochen spezifische Effekte der verschiedenen, im weissen Licht enthaltenen Farben vorliegen. Über die Ursachen des abweichenden Verhaltens von Pinacyanol, das auch bei späteren Versuchen eine Ausnahmestellung einnimmt (vgl. S. 269), müssen weitere Versuche ausgeführt werden. Die Eigenschaften dieses Farbstoffs als photographischer Sensibilisator liessen jedenfalls das abweichende Verhalten nicht erwarten. Doch zeigt der Vergleich der Fig. 12 mit Fig. 4, dass das Extinktionsspektrum des Pinacyanols in Gelatine ganz anders ist als in Kollodium.

---

[1]) LASAREFF, loc. cit.

In den folgenden Diagrammen Fig. 13 bis 18 auf S. 265 bis 267 und Fig. 20 bis 26 auf S. 270 und 271 sind die dichrometrischen Messungen bei Erregung mit einfarbigen Lichtern wiedergegeben. Sie wurden in dieser Ausführlichkeit allerdings zunächst nur an den vier Farbstoffen Cyanin, Pinachrom, Orthochrom und Pinacyanol untersucht, lassen aber schon einige wichtige Erscheinungen erkennen. Die Skala auf der linken Seite gibt wieder die Winkel 2α an, und die Abszisse die Wellenlängen. Die Erregungszeiten betrugen im allgemeinen 20, 40 und 80 Minuten, die durch die Strichelung der Kurven unterschieden wurden. Die in den Fig. 21 und 22 eingetragenen noch kürzeren Erregungsseiten sind an den einzelnen Kurven angeschrieben. Die Wellenlängen des Maximums der Erregungsgebiete ist durch Pfeile an den Kurven markiert. In den Fällen, wo das dichrometrische Maximum stark von dem Maximum der Erregung abweicht ist die Zusammengehörigkeit der beiden Maxima durch eine horizontale Linie kenntlich gemacht. Alle Diagramme enthalten noch einmal die in den Fig. 1 bis 4 und 9 bis 12 eingetragenen Extinktionskurven und die dichrometrischen Kurven nach 10 bis 30 Minuten langer weisser Erregung. Für diese beiden Kurven gilt die linke Skala nach Multiplikation mit 10.

Zunächst sollen die Fig. 13 bis 18 besprochen werden. Beim Überblick über die Diagramme fällt auf, dass die dichrometrische Farbenanpassung für Cyanin, Pinachrom und Orthochrom für Kollodium- und Gelatineschichten besonders in den kurzwelligen Gebieten sehr scharf ist. Die Kurven sind in einigen Fällen ebenso scharf wie die Reinigung des Lichts durch die Christiansen-Filter, die in der der früheren Arbeit entnommenen Fig. 19 auf S. 268 noch einmal wiedergegeben ist. Im Rot sind die dichrometrischen Kurven, besonders für Cyanin in Kollodium und Pinachrom in Gelatine etwas stärker verbreitert. Die Übereinstimmung des Maximums des Erregungslichts mit dem der dichrometrischen Kurven, also die Richtigkeit der Farbenanpassung, ist in einigen Fällen ganz erstaunlich gut, und in diesen Fällen findet auch bei immer länger dauernder Erregung, die bis zu 80 Minuten ausgedehnt wurde, keine Verschiebung des dichrometrischen Maximums statt. In anderen Fällen sind deutliche Verschiebungen bis etwa 20 mμ nach dem kurz- oder langwelligenEnde des Spektrums vorhanden, über deren Realität noch weitere Versuche ausgeführt werden müssen. Da nämlich die in der Nähe der Zimmertemperatur liegende Temperatur der Christiansen-Filter nicht mit einem automatischen Regulator, sondern durch Regulieren der Heizung und des Kühlwassers mit der Hand konstant gehalten wurde, sind kleine Unregelmässigkeiten nicht ganz ausgeschlossen. Es kam hier mehr auf eine möglichst vielseitig variierte Übersicht als auf Präzisionsversuche an.

Wie man aus den gleichzeitig eingezeichneten Extinktionskurven der Farbstoffsysteme ersieht, sind die für die Erregung gewählten

Farben auf alle Gebiete verteilt. Sie liegen in den Maximal- oder Minimalstellen der Kurve oder auf der lang- oder kurzwelligen Seite der Maxima. Keines dieser Gebiete zeichnet sich, abgesehen von quantitativen Unterschieden der dichrometrischen Spitzen, vor irgendeinem anderen Gebiet aus. Es konnte somit auf viel breiterer

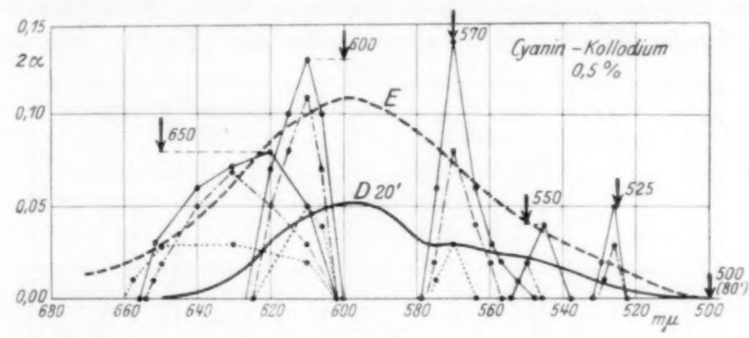


Fig. 13.

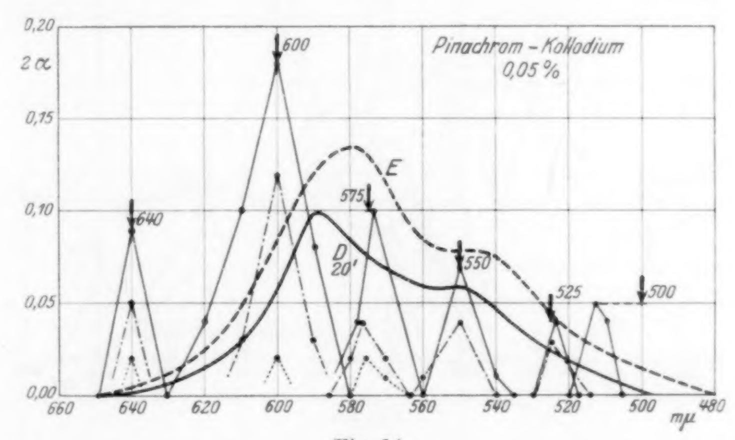


Fig. 14.

Fig. 13 und 14. Dichrometrische Kurven für Cyanin und Pinachrom in Kollodium bei Erregung mit einfarbigem Licht.
Erregungszeiten: 20 Min. (·····), 40 Min. (–·–·–), 80 Min. (——).

Basis die frühere Beobachtung bestätigt werden, dass für die hier untersuchten Effekte das spezielle Absorptionsspektrum des lichtempfindlichen Systems seine Bedeutung vollkommen verliert. Nur die Wellenlänge des Erregungsgebiets ist für die Form der dichrometrischen Kurven massgebend,

und die Natur des Farbstoffs und des Mediums, in dem er gelöst ist, Kollodium oder Gelatine, sind in keiner Weise mitbestimmend.

In bezug auf die Empfindlichkeit, mit der die Effekte auftreten, also die Höhe der Spitzen, kommen allerdings auffallende Unterschiede vor, die nicht einfach mit der absorbierten Energie, die aus dem Extinktionsspektrum hervorgeht, in Beziehung stehen. Sie sind besonders deutlich in den Orthochrom-Gelatineschichten (Fig. 18). Hier sehen

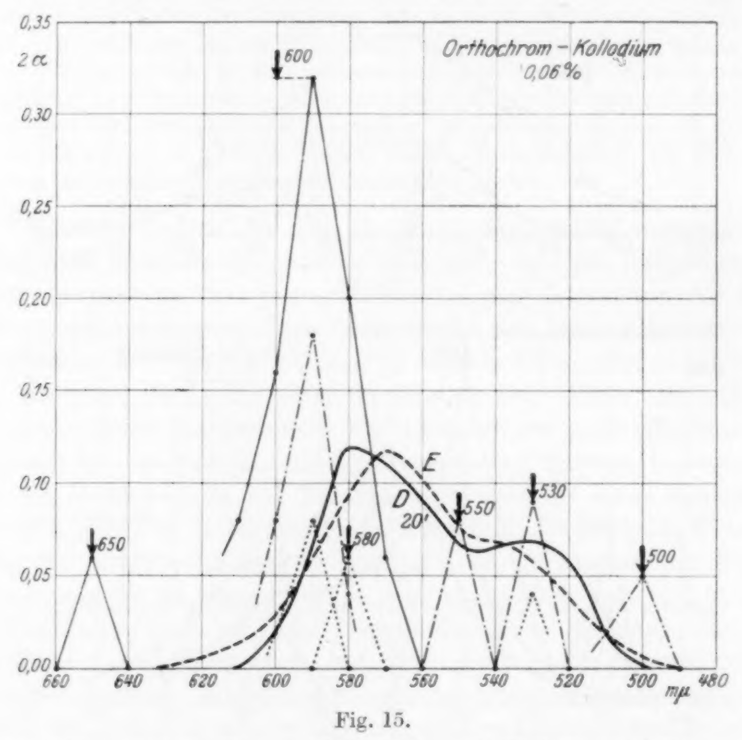


Fig. 15.

Fig. 15. Dichrometrische Kurven für Orthochrom in Kollodium bei Erregung bei einfarbigem Licht.
Erregungszeiten: 20 Min. (·····), 40 Min. (–·–·–), 80 Min. (——).

wir zunächst die schon bei der Weiss-Erregung besprochene Erscheinung, dass das Maximum der Empfindlichkeit, das annähernd durch die Höhe der Spitzen bei gleicher Erregungszeit ausgedrückt ist, nicht mit dem Maximum der Extinktion zusammenfällt. Dann erkennt man bei 600 mμ eine praktische Unempfindlichkeit, und im Rot, wo das System überhaupt kaum mehr absorbiert, ein erneutes Ansteigen

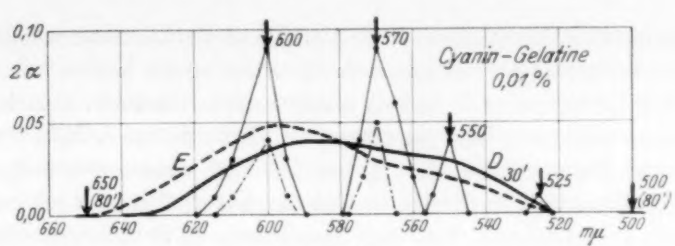


Fig. 16.

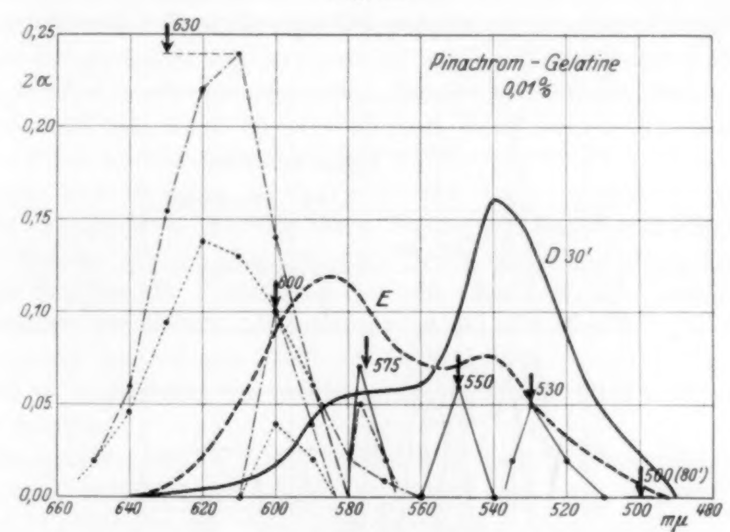


Fig. 17.

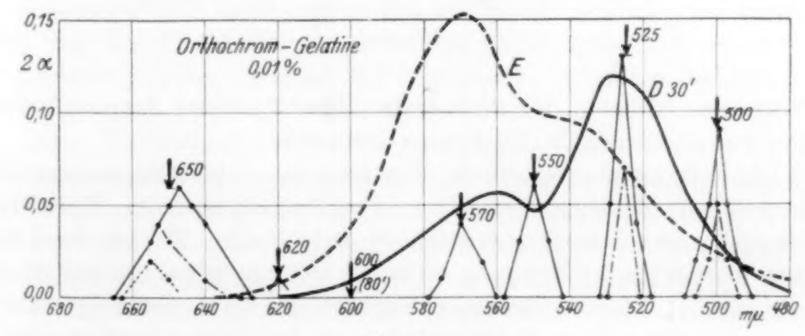


Fig. 18.

Fig. 16 bis 18. **Dichromatische Kurven für Cyanin, Pinachrom und Orthochrom in Gelatine bei Erregung mit einfarbigem Licht.**
Erregungszeiten: 20 Min. (·····), 40 Min. (-·-·-), 80 Min. (——).

der dichrometrischen Empfindlichkeit. Diese Verhältnisse würden sich bei einer anderen Darstellung noch extremer zeigen lassen, wenn man nicht den Dichroismus D selbst, sondern den relativen, von der Einheit der absorbierten Energie erzeugten Dichroismus D/E betrachtet. In diesem Falle würde die Spitze im Rot eine ausserordentliche Höhe erhalten, weil in diesem Gebiet die Absorption sehr schwach ist. Auch die Verschiebung des roten Maximums in Orthochrom-Gelatine nach kürzeren Wellen mit wachsender Erregungszeit ist durch die schnellere Verarmung der wenigen im langwelligen Rot absorbierenden

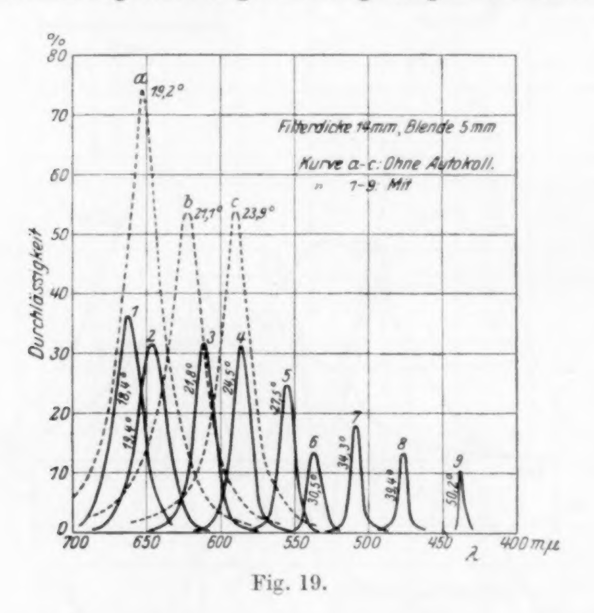


Fig. 19.

Teilchen zu erklären. Hierüber kann aber erst näheres ausgesagt werden, wenn energetische Messungen vorliegen.

Auf eine sehr merkwürdige Erscheinung in den Diagrammen ist hinzuweisen, die ausser beim Cyanin regelmässig auftritt. Es ist die Tatsache, dass rotes Licht stärkere dichroitische Effekte bewirkt, wenn es rein bei der Erregung wirkt, als wenn es mit anderen Farben gemischt ist. Dies kommt beim Vergleich der dichrometrischen Kurven mit weisser und farbiger Erregung bei Berücksichtigung des zehnmal grösseren Massstabs für die farbigen Kurven zum Ausdruck. Um hier wenigstens rohe Schätzungen ausführen zu können, wurde, wie S. 261 angegeben, die Weiss-Erregung in der normalen Filter-

anordnung ohne die CHRISTIANSEN-Filter durchgeführt, so dass man auf Grund der Fig. 19 den Anteil der verschiedenen durch die Filter gereinigten Strahlenarten abschätzen kann. Wenn die Verhältnisse „normal" wären, müsste bei der nachgewiesenen scharfen Farbenanpassung der Systeme die Wirkung der reinen Farben in dem betreffenden Spektralgebiet entsprechend der Transparenz der Filter kleiner als sein bei Weiss-Erregung. Da die Transparenz nach den früheren Messungen der Filter vom Rot nach Blau von etwa 35 bis 10% abnimmt, müssten die dichrometrischen Spitzen der reinen Farben bei gleicher Erregungszeit ungefähr parallel mit der Weisskurve mit einer schwachen Rotverschiebung verlaufen. Das ist nun in keinem Diagramm der Fall, und man kann daraus schliessen, *dass die gleichzeitige Gegenwart anderer Farben die dichrometrischen Kurven für ein bestimmtes Spektralgebiet in ausgesprochener Weise verändert.* Für die roten Erregungen zeigen alle Figuren ausser Cyanin-Gelatine (Fig. 16), dass gleichzeitige Einwirkung kurzwelliger Strahlen die Entstehung des Dichroismus im Rot praktisch vollkommen verhindert. Am extremsten ist die Auslöschung der Roterregung bei weissem Licht an Orthochrom-Schichten (Fig. 15 und 18) zu beobachten. Sie wurde durch eine Anzahl Parallelversuche sicher gestellt.

Es kommen also in dieser Erscheinung deutlich antagonistische Wirkungen verschiedener Strahlenarten zum Ausdruck, wie wir sie in der IV. Mitteilung für die Photochloride kennen lernten. Aber ausser durch die viel schärfere Form der Spitzen unterscheidet sich die dichrometrische Farbenanpassung der bisher betrachteten Farbstoffe von den Photochloriden durch die vollkommene Abwesenheit der inversen Effekte, die auch bei den älteren Versuchen des Einen von uns (loc. cit.) niemals beobachtet wurden.

Diese Unterschiede fallen aber bei einem einzigen der untersuchten Farbstoffe fort, und die dichrometrischen Farbenanpassungen von *Pinacyanol*-Kollodium können als typisch „photochloridähnlich" bezeichnet werden. Dies lehrt ein Blick auf die etwas verwirrende Fig. 20, die für 80 Minuten farbige Erregung, ganz analog wie die bisher diskutierten Diagramme 13 bis 18 gezeichnet wurde, und die in den Fig. 21 bis 26 auf S. 271 für verschiedene Erregungsfarben aufgelöst wurde. Sie enthalten alle ausserdem noch die Extinktionskurve und die dichrometrische Kurve für weisses Licht in zehnmal kleinerem Massstab.

Die bisher auffallende scharfe Spitzenform der dichrometrischen Kurven bei Erregung mit reinem Licht ist für Rot (640 mμ, Fig. 21) und Orange (600 mμ, Fig. 22) nicht mehr vorhanden. Wir sehen vielmehr, dass sich in gewisser Weise die Form der Extinktionskurve

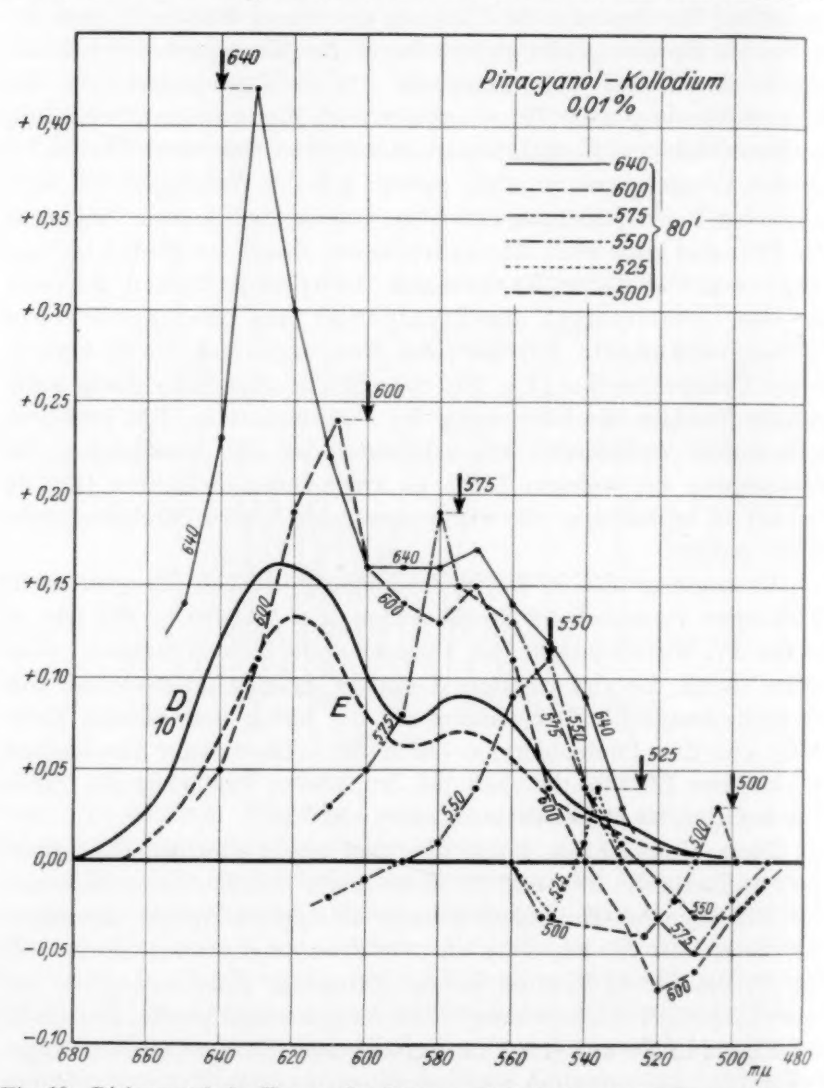


Fig. 20. Dichrometrische Kurven für Pinacyanol-Kollodium bei Erregung mit einfarbigem Licht in demselben Massstab wie Fig. 13 bis 18. Nur die Kurven für 80 Min. lange Erregung sind eingetragen. Vgl. auch Fig. 21 bis 26.

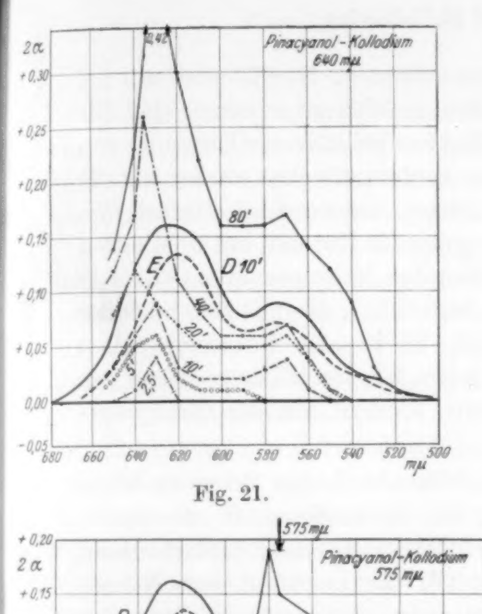


Fig. 21.

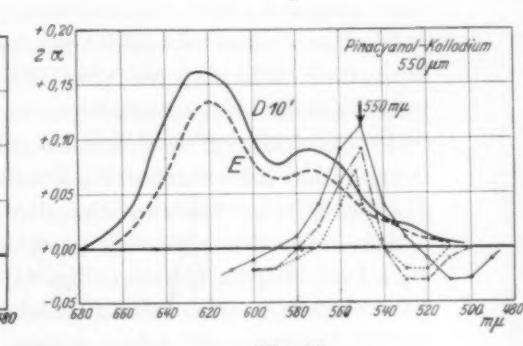


Fig. 22.

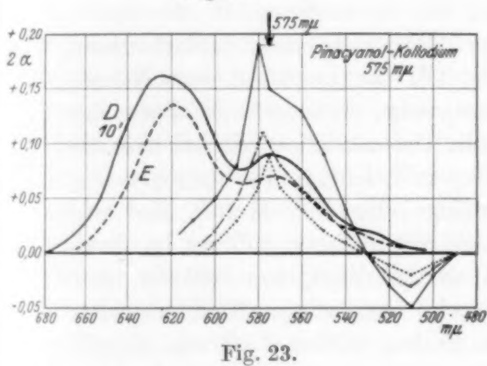


Fig. 23.

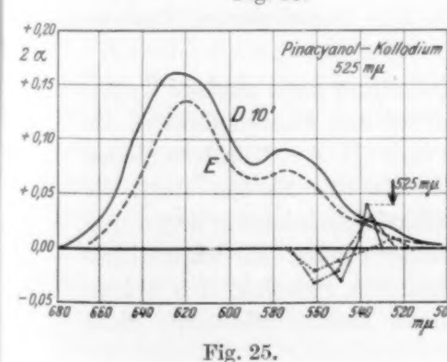


Fig. 25.

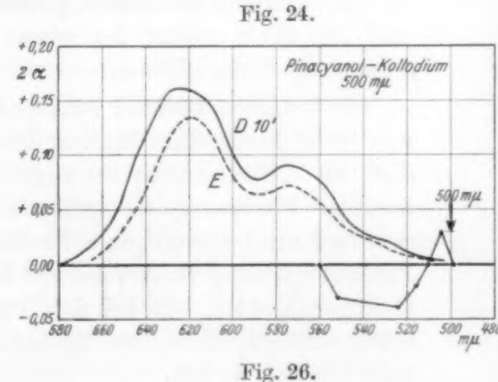


Fig. 26.

Fig. 24. (Pinacyanol-Kollodium 550 μm; D 10'; E; 550 mμ)

Fig. 21 bis 26. Dichrometrische Kurven für Pinacyanol-Kollodium bei Erregung mit verschiedenen einfarbigen Lichtern. Die Erregungszeiten sind durch die Strichelung unterschieden (wie bei Fig. 13 bis 18). Die Kurven für 80 Min. sind schon in grösserem Massstab in Fig. 20 eingetragen. Die Diagramme entsprechen denjenigen der IV. Mitteilung für Photochlorid.

auch in den dichrometrischen Kurven andeutet. Dies ist aber nur bei längerer Erregung der Fall. Um dies deutlich zu machen, sind für diese Farben auch dichrometrische Kurven bei kürzerer Erregung von 2·5, 5 und 10 Minuten aufgenommen worden, die ganz analog wie die entsprechenden Kurven bei den anderen untersuchten Farbstoffen verlaufen. Schon bei 5 Minuten Erregung mit Rot und bei 10 Minuten Erregung mit Orange macht sich aber das Nebenmaximum der Extinktion in der Gegend von 570 mμ bemerkbar, das mit zunehmender Erregungszeit immer deutlicher wird. Es ist aber interessant, dass das Hauptmaximum der dichrometrischen Kurven bei langer Erregung in beiden Fällen nicht übereinstimmt, sondern mit den Erregungsfarben zusammenfällt.

Im Orange (Fig. 22) konnte bei 80 Minuten langer Erregung schon eine ausgesprochene Negativierung des Dichroismus in den kurzwelligeren Farben beobachtet werden. Wenn die Erregungsfarbe dann nach Gelb (575 mμ) überging (Fig. 23), das ungefähr dem Nebenmaximum der Absorptionskurve entspricht, veränderte die Form der dichrometrischen Kurve ihre Gestalt. Es entstehen wie bei den anderen bisher betrachteten Farbstoffen mit richtiger Farbenanpassung dichrometrische Spitzen, die allerdings erheblich breiter sind wie früher. Daneben bilden sich negativ dichroitische Effekte im Grün aus. Im Gelbgrün (550 mμ, Fig. 24) werden die Spitzen schärfer, aber jetzt entstehen auch inverse Effekte im langwelligen Nachbargebiet, die bei Erregung mit reinen grünen Farben (525 und 500 mμ, Fig. 25 und 26) allein neben der etwas nach Rot verschobenen Farbenanpassung übrig bleiben.

Es kommen also bei Pinacyanol-Kollodium ganz analoge Typen von dichrometrischen Kurven vor, wie bei den Photochloriden, die dort als „Farbenanpassungen I. und II. Art“ unterschieden wurden. Farbenanpassung I. Art findet für alle Farben statt, die etwa auf der langwelligen Seite des Extinktionsminimums liegen und Farbenanpassung II. Art auf der kurzwelligen Seite. Ein eigentliches Indifferenzgebiet, wie bei den Photochloriden zwischen den beiden antagonistisch wirkenden Spektralregionen konnte allerdings nicht aufgefunden werden.

In Pinacyanol-Gelatineschichten wurde, ebenso wie bei Erregung mit weissem Licht, auch in einfarbigem Licht keine Spur von dichroitischen Effekten beobachtet.

Diskussion.

In den vorliegenden Versuchen wurde an einem grösseren Material eine Regelmässigkeit bestätigt, die sich schon aus Versuchen an Cyanin-Kollodiumschichten bei der früheren noch unvollkommenen Methodik zur Untersuchung des Photodichroismus ergab:

Die spektrale Verteilung der optischen Anfangsveränderung eines lichtempfindlichen Farbstoffsystems in schwachem Licht ist in erster Linie abhängig von der Farbe der erregenden Strahlung und unabhängig von der Form des Absorptionsspektrums und der chemischen Natur des Farbstoffs.

Bei Erregung mit Licht bestimmter Farbe sehen die dichrometrischen Kurven bis auf quantitative Unterschiede gleichartig aus, das Maximum des Dichroismus fällt ungefähr mit dem Maximum des erregenden Spektralgebiets zusammen und es findet eine dichrometrische Farbenanpassung statt, die als der erste Vorläufer einer wirklich sichtbaren „physiologischen" Farbenanpassung definiert wurde. Dieser Regel fügen sich ohne Einschränkung die Farbstoffe Cyanin, Pinachrom und Orthochrom in Kollodium und Gelatine für alle Erregungsfarben von Rot bis Blaugrün. Eine Ausnahme bildet die Farbenanpassung in Pinacyanol-Kollodiumschichten für Rot und Orange bei längerer Erregung, da sich für die mit diesen Farben erhaltenen dichrometrischen Kurven Einflüsse des Absorptionsspektrums des Farbstoffs zeigen, die aber in den kurzwelligen Farben nicht mehr erscheinen.

Für die Anfangswirkungen des Lichts in den Farbstoffschichten gelten also ganz analoge Regeln wie in den Photochloridsystemen, deren dichrometrische Farbenanpassungen in der vorigen Mitteilung beschrieben wurden. Unterschiede ergeben sich aber bei der feineren quantitativen Untersuchung der Erscheinung. Sie sind am geringsten beim Pinacyanol-Kollodium. In diesem Farbstoffsystem wurden dieselben charakteristischen Kurventypen im lang- und kurzwelligen Licht aufgefunden, die wir bei den Photochloriden als „Farbenanpassung I. und II. Art" bezeichnet haben. Es fehlte aber das charakteristische Indifferenzgebiet der Photochloride in den mittleren Spektralgebieten. Jedenfalls zeigte aber das Auftreten von negativem Dichroismus auf verschiedenen Seiten des dichrometrischen Maximums, dass den lang- und kurzwelligen Strahlen antagonistische Wirkungen wie bei den Photochloriden zukommen.

Die Unterschiede der dichrometrischen Kurven in den drei anderen Farbstoffen Cyanin, Pinachrom und Orthochrom gegen die Photochloridkurven sind grösser, weil überhaupt keine negativen Effekte auftreten, so dass sich rein äusserlich die Farbenanpassung im langwelligen Spektralgebiet nicht von der im kurzwelligen unterscheidet. Dass aber auch in diesen Fällen antagonistische Wirkungen der verschiedenen Farben vorhanden sind, geht indirekt aus der Beobachtung hervor, dass in gemischtem (weissem) Licht die Ausbildung des Dichroismus im Rot weitgehend unterdrückt wird, der in reinem Rot deutlich in die Erscheinung tritt.

Man kann daher mit grosser Wahrscheinlichkeit sagen, dass in allen lichtempfindlichen Systemen, welche die Erscheinung des Photodichroismus zeigen, die Wirkung des Lichts dieselbe ist, und dass es nur nötig sein wird, die Versuchsbedingungen etwas abzuändern, um in allen Fällen bei Erregung mit Licht der gleichen Farbe dieselbe Form der dichrometrischen Kurven zu erhalten. Dass nämlich geringe Veränderung des Zustands der Systeme von Einfluss auf die dichrometrischen Kurven ist, geht aus früheren Versuchen des Einen von uns hervor. Es zeigte sich, dass mit abnehmender Konzentration des Farbstoffs in den Schichten die Farbenanpassungseffekte immer deutlicher wurden. Ebenso hat der Sauerstoffgehalt der umgebenden Atmosphäre einen Einfluss. Diese Bedingungen wurden aber bei den vorliegenden Versuchen in reinem Licht noch nicht variiert. Bei geeigneter Wahl werden wahrscheinlich auch die quantitativen Unterschiede der dichrometrischen Kurven in den einzelnen Fällen fortfallen.

Einen weiteren Einfluss zeigte die verlängerte Zeitdauer der Erregung oder eine Verstärkung der Intensität der Erregungsstrahlung. Sie bewirkte bei den Photochloriden eine Verschlechterung der Farbenanpassung: Das Maximum der Erregungsfarbe und des Dichroismus treten nicht mehr zusammen. Bei den Cyanin-Kollodiumschichten wurde früher dasselbe beobachtet. Die dichrometrischen Kurven verliefen bei langer Erregung mit verschiedenen Farben schliesslich alle annähernd parallel mit der Extinktionskurve. Gleichzeitig bleichte aber die gefärbte Schicht aus und die Fig. 21 und 22 zeigen dieselbe Tendenz auch für Pinacyanol-Kollodium. Die Art der optischen Veränderung der Farbstoffschicht wird also bei starker Erregung grundsätzlich von der bei schwacher Erregung verschieden:

Die spektrale Verteilung der optischen Veränderung eines lichtempfindlichen Farbstoffsystems in starkem

Licht ist in erster Linie abhängig von der Form des Absorptionsspektrums und unabhängig von der Farbe der erregenden Strahlung.

Dies ist nun genau die Beschreibung, welche bisher immer für den Ablauf photochemischer Reaktionen in Farbstoffsystemen gegeben wurde, die durch den spektralen Verlauf ihrer Bleichungswerte untersucht wurden. Am vollständigsten hat TRENDELENBURG[1]) die Veränderungen des Sehpurpurs untersucht und LASAREFF[2]) Kollodiumschichten photographischer Sensibilisierungsfarbstoffe. In beiden Fällen war die spektrale Verteilung der Bleichungswerte immer parallel mit der Form des Absorptionsspektrums und die Wirkung der verschiedenen Farben war unspezifisch nur durch die in den betreffenden Spektralgebieten absorbierte Strahlungsenergiemenge bedingt.

Für dieselben Arten von Farbstoffen, die LASAREFF untersucht hat, und wie in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden soll, auch für den Sehpurpur, wurden *in den Anfangsstadien der Erregung* die vollständig anderen Regelmässigkeiten der dichrometrischen Farbenanpassung gefunden. *Wir müssen also hieraus schliessen, dass in lichtempfindlichen Farbstoffsystemen zwei ganz verschiedene Vorgänge bei der Einwirkung des Lichts eintreten können, die durch die Methoden des Photodichroismus voneinander zu trennen sind*, wenn man die Versuchsbedingungen günstig wählt.

Der eine Vorgang, den allein die früheren Beobachter gemessen haben, ist photochemisch und unspezifisch. Der Farbstoff verschwindet durch einen chemischen Vorgang, der wahrscheinlich hauptsächlich in einer Oxydation besteht. Dabei findet eine Ausbleichung statt, die im ganzen Spektrum parallel mit dem Absorptionsspektrum verläuft. Den anderen Vorgang halten wir in Analogie zu den Ergebnissen bei den Photochloriden für nicht chemisch. Wir sehen in ihm vielmehr eine mechanische Micellardeformation, deren Natur am Schluss der IV. Mitteilung eingehend diskutiert worden ist. Das etwas verschiedene Verhalten der in dieser Mitteilung beschriebenen Farbstoffsysteme sehen wir als Anzeichen dafür an, dass die spezifischen Farbenanpassungseffekte nicht ganz rein zur Beobachtung kommen, sondern mehr oder weniger durch die unspezifischen photochemischen Wir-

[1]) W. TRENDELENBURG, Z. Psychol. u. Physiol. **37**, 35. 1904. [2]) P. LASAREFF, Ann. Phys. **24**, 661. 1907. **37**, 812. 1912. Z. physikal. Chem. **78**, 657. 1912. **98**, 94. 1921.

kungen verunreinigt sind. Die reinliche Trennung beider Effekte wird bei den Farbstoffsystemen kaum so gut möglich sein, wie bei den Photochloriden, weil das Silber viel edler ist, als ein Farbstoffmolekül.

Der Aufbau der Micelle, deren Deformation durch polarisiertes Licht optisch zu verfolgen ist, unterscheidet sich natürlich in den verschiedenen Systemen. Bei den Photochloriden bestehen sie aus Silber als färbenden Bestandteil, Halogensilber und einem Bindemittel, das aber nicht unbedingt erforderlich ist. Bei den Farbstoffsystemen sind die färbenden Bestandteile zweifellos die Moleküle des betreffenden Farbstoffs, die sich in enger Packung untereinander und mit den Molekülen des Bindemittels optisch beeinflussen und in ihrer Gesamtheit das Micell ausmachen. Durch diese optische Beeinflussung wird das Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffs etwas verändert. Dies geht aus einigen früheren Handversuchen hervor, nach denen die Farbnuance von Cyanin-Kollodiumschichten mit der Konzentration des Farbstoffs variabel ist. Sie geht mit abnehmender Menge des Farbstoffs von Blauviolett nach Blaugrün über.

Zum Schluss noch eine Bemerkung über die oben erwähnten, starken, in bezug auf die Farbe unspezifischen dichroitischen Effekte bei starker Erregung, die sich auch beim Pinacyanol bemerkbar machten, und an Cyanin-Kollodium früher nicht leicht zu deuten waren. Denn die fehlende Anpassung an die Farbe müsste eigentlich auch für die Schwingungsrichtung gelten. Die neuen Beobachtungen über den induzierten Photodichroismus, die in der I., II. und III. Mitteilung besprochen wurden, lassen es nun möglich erscheinen, dass die chemische Ausbleichreaktion, die am Farbstoffmolekül selbst angreift, ein „induzierter" Prozess ist, wie die chemische Abscheidung von Silber in den photographischen Schichten. Die Erfahrungen über den induzierten Photodichroismus haben aber gelehrt, dass er keine dichrometrische Farbenanpassung zeigt.

Die Versuche werden in den mehrfach angedeuteten Richtungen mit einfarbigem und gemischtem Licht fortgesetzt und zunächst auf die biologisch wichtigen Farbstoffe Sehpurpur und Chlorophyll übertragen.

Bei dieser Untersuchung wurden einige Hilfsmittel verwendet, die dem einen von uns (W.) vom Kaiser Wilhelm-Institut für Physik in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt waren.

Leipzig, Photochem. Abt. d. physikal.-chem. Instituts.

Juni 1929.

Über Kristallstrukturen einiger binärer Verbindungen der Platinmetalle II.

Von

L. Thomassen.

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Verbindungen zwischen Platinmetallen und anderen Elementen werden hergestellt und ihre Kristallstrukturen untersucht. Es wird gezeigt, dass drei der hier behandelten Substanzen Pyritstruktur und eine Nickelarsenidstruktur besitzen, und ihre Gitterkonstanten werden angegeben. Eine Präzisionsmessung von $PtAs_2$ ist ausgeführt.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung der in Angriff genommenen Aufgabe[1]), Kristallstrukturen der binären Verbindungen der Platinmetalle mit anderen Elementen zu untersuchen.

Die Herstellung der Verbindungen geschah nach der früher beschriebenen Methode (Zusammenschmelzung der Komponenten im evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhrchen mit nachfolgendem langen Tempern). Die Verbindungen wurden unter dem Binokularmikroskop untersucht, daneben wurden auch von den kleinen Schmelzkugeln polierte Schliffe angefertigt, die nach den von Schneiderhöhn beschriebenen optischen Methoden untersucht wurden. Wenn es sich gezeigt hatte, dass die Substanzen homogen waren, wurden Pulverdiagramme davon aufgenommen. Es waren leider in den hergestellten Präparaten keine einzelnen Kristalle oder Spaltstücke zu finden, die geometrisch orientiert werden konnten, so dass eine Untersuchung nach anderen röntgenographischen Methoden nicht möglich war.

Substanzen des Pyrittypus.

Wie bekannt, kristallisiert Pyrit im regulären System mit vier Molekülen im Elementarbereich und gehört der Raumgruppe T_h^6 an. Die Koordinaten der Fe-Atome sind:

$$000;\ \tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2}0;\ \tfrac{1}{2}0\tfrac{1}{2};\ 0\tfrac{1}{2}\tfrac{1}{2},$$

die der S-Atome:

$$uuu;\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-u,\ \bar{u};\ \bar{u},\ u+\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}-u;\ \tfrac{1}{2}-u,\ \bar{u},\ \tfrac{1}{2}+u;$$
$$\bar{u}\bar{u}\bar{u};\ \tfrac{1}{2}-u,\ u+\tfrac{1}{2},\ u;\ u,\ \tfrac{1}{2}-u,\ u+\tfrac{1}{2};\ \tfrac{1}{2}+u,\ u,\ \tfrac{1}{2}-u.$$

---

[1]) L. Thomassen, Z. physikal. Chem. **135**, 388. 1928. (B) **2**, 349. 1929.

In den bekannten Strukturen liegen die angegebenen Werte von u rund $\frac{3}{8} = 0{\cdot}375$. In der ersten zitierten Arbeit wurde für $PdSb_2$ $u = 0{\cdot}38$ als wahrscheinlichster Wert gefunden, und dieser Wert ergibt auch bei den hier untersuchten Substanzen gute Übereinstimmung zwischen geschätzten und berechneten Intensitäten. In der vorigen Arbeit wurde gezeigt, dass die Werte der berechneten Intensitäten eine bessere Übereinstimmung mit den geschätzten ergeben, wenn die bei der gewöhnlichen Berechnung der Intensitäten berücksichtigten Polarisationsfaktor und LORENTZ-Faktor weggelassen werden. In den Tabellen sind, wenn die Reflexionen mehrerer Flächen auf dieselbe Stelle fallen, nur eine Fläche aufgeführt. Z. B. fallen die Reflexionen von 3 3 3 und 5 1 1 zusammen, aber in den Tabellen findet man nur 3 3 3. Es ist selbstverständlich, dass dieses Zusammenfallen bei der Berechnung der Intensitäten berücksichtigt worden ist.

$PtAs_2$. Das Mineral Sperrylith hat angenähert die Zusammensetzung $PtAs_2$. Man findet in der Literatur mehrere Bestimmungen der Gitterkonstante des Sperryliths. DE JONG[1]) gibt $a = 5{\cdot}92$ Å, RAMSDELL[2]) 5·94 Å, während AMINOFF und PARSONS[3]) 6·00 Å gefunden haben. Endlich hat RAMSDELL[4]) künstliches $PtAs_2$ hergestellt, welches sich als identisch mit dem natürlichen Sperrylith erwies und die Gitterkonstante $a = 5{\cdot}96$ Å hatte. In Anbetracht dieser grossen Unterschiede erschien es wünschenswert, noch einmal künstliches $PtAs_2$ herzustellen und eine Präzisionsaufnahme mit Steinsalz zu machen.

$PtAs_2$ hat theoretisch 56·56% Pt. Die Komponenten reagieren beim Erwärmen unter starker Wärmeentwicklung, wobei die Substanz zu einem Klumpen zusammensintert, aber zum Schmelzen nicht gebracht werden kann. Nach einem 3tägigen Tempern zeigt sich der Stoff als eine halbgeschmolzene graue Masse mit knollenförmiger Entwicklung der Oberfläche. Einzelne reflektierende Flächen können beobachtet werden, aber keine Formen. Lange dünne metallene Fäden scheinen in Hohlräumen gebildet zu sein, aber deren Menge war sehr klein.

Die Ausmessung eines Diagramms von dem Stoffe, mit Steinsalz zugesetzt, ist in der Tabelle 1 gegeben.

Es wurde auch versucht, eine Verbindung $PtAs$ herzustellen, aber der Schliff zeigt, dass man ein Gemenge von zwei Stoffen hat. Der

[1]) W. F. DE JONG, Physica **5**, 292. 1925. [2]) L. S. RAMSDELL, Amer. Mineralogist **10**, 281. 1925. [3]) G. AMINOFF und L. PARSONS, Univ. Toronto Stud. Geol. Ser., Nr. 26. 1928. [4]) L. S. RAMSDELL, Amer. Mineralogist **12**, 79. 1927.

Tabelle 1. $PtAs_2$ + Steinsalz.

Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

$2d - s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität gesch.
		$h\,k\,l$	2φ theor.					
33·3	33·24			32·64	1 1 1	0·0790	0·0791	1
37·1	37·03	β 2 0 0	36·32					2
38·7	38·63			37·91	2 0 0	0·1055	0·1054	2
41·0	40·93	2 0 0	40·20					4
43·6	43·52			42·74	2 1 0	0·1312	0·1318	1
47·7	47·61			46·79	2 1 1	0·1577	0·1581	1
53·3	53·20	β 2 2 0	52·30					2
55·7	55·60			54·69	2 2 0	0·2110	0·2108	2
59·2	59·09	2 2 0	58·16					9
66·2	66·08			65·16	3 1 1	0·2900	0·2899	8
69·5	69·37			68·45	2 2 2	0·3163	0·3162	1
74·1	73·97	2 2 2	73·06					3
75·9	75·76			74·84	3 2 1	0·3693	0·3689	2
83·5	83·35			82·42	β 4 2 0	0·4340	0·4328	1
87·9	87·74	4 0 0	86·84					3
89·5	89·34	β 4 2 0	88·34					2
91·2	91·03			90·05	3 3 1	0·5001	0·5006	3
94·4	94·13			93·11	4 2 0	0·5271	0·5270	2
97·5	97·22			96·15	4 2 1	0·5536	0·5534	1
101·7	101·51	4 2 0	100·42 [2]					7
106·6	106·41			105·30	4 2 2	0·6319	0·6324	5
114·0	113·79			112·67	β 4 4 0	0·6927	0·6925	2
116·0	115·79	4 2 2	114·66					7
116·4	116·19			115·06	3 3 3	0·7118	0·7115	10
123·2	122·98			121·85	5 2 0	0·7639	0·7642	2

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}02635\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5{\cdot}957 \pm 0{\cdot}003$ Å.

eine scheint isotrop zu sein, und ist wohl $PtAs_2$, während der andere, der doppelbrechend ist, ziemlich sicher die Phase Pt_3As_2 darstellt [1]).

$PdAs_2$ hat theoretisch 41·59% *Pd*. *As* und *Pd* reagieren unter starker Wärmeentwicklung, wenn sie erhitzt werden, und der neu entstandene Stoff schmilzt bei 600° bis 700°. Der kleine Klumpen ist metallglänzend mit Fazetten. Es war indessen nicht möglich, die Flächen zu identifizieren. Der Schliff zeigt, dass die Substanz isotrop und sehr homogen ist, indem nur zwei kleine, stark gelbe Einschlüsse bemerkt wurden. Die Härte ist 5·5 und der Stoff ist nicht ferromagnetisch. Die Ausmessung zweier Diagramme mit und ohne Steinsalz ist in den Tabellen 2 und 3 gegeben. Bei der Berechnung der Intensitäten ist als relatives Streuvermögen für *Pd* und *As* 7 bzw. 5 angenommen.

---

[1]) K. FRIEDRICH und A. LEROUX, Metallurgie 5, 148. 1908. [2]) Koinzidenz mit β 333.

Tabelle 2. $PdAs_2$ + Steinsalz.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·85 mm.

$2d - s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität gesch.
		$h\,k\,l$	2φ theor.					
37·4	37·04	β 2 0 0	36·32					1
39·0	38·63			37·82	2 0 0	0·1051	0·1050	2
41·4	41·01	2 0 0	40·20					4
43·7	43·29			42·47	2 1 0	0·1312	0·1312	2
48·1	47·64			46·82	2 1 1	0·1579	0·1574	2
53·6	53·09	β 2 2 0	52·30					1
56·0	55·46			54·64	2 2 0	0·2105	0·2099	2
59·6	59·03	2 2 0	58·16					5
66·6	65·97			65·13	3 1 1	0·2897	0·2886	4
73·0	72·30			71·44	3 2 0	0·3408	0·3411	2
74·6	73·89	2 2 2	73·06					2
76·2	75·47			74·58	3 2 1	0·3671	0·3174	2
88·6	87·76	4 0 0	86·84					1
94·8	93·89			92·76	4 2 0	0·3540	0·5248	2
97·8	96·86			95·70	4 2 1	0·5497	0·5510	2
101·2	100·23	β 4 2 2	99·54					2
102·6	101·62	4 2 0	100·42					5
107·2	106·18			104·97	4 2 2	0·6292	0·6298	3
114·7	113·60			112·38	β 4 4 0	0·6904	0·6896	1
117·0	115·88	4 2 2	114·66 [1]					7
123·9	122·71			121·49	5 2 0	0·7612	0·7610	3
127·4	126·18			124·96	5 2 1	0·7865	0·7872	1
135·5	134·19			132·97	4 4 0	0·8408	0·8497	6

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}02624\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5{\cdot}970 \pm 0{\cdot}004$ Å.

Tabelle 3. $PdAs_2$.
Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 58·25 mm.

$2d - s$ mm	2φ korr. 1·00°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
33·7	32·14	1 1 1	0·0766	0·0787	1	0·8
35·6	34·02	β 2 0 0	0·0856	0·0862	1	0·7
39·5	37·85	2 0 0	0·1052	0·1050	4	4·8
43·9	42·18	2 1 0	0·1295	0.1312	5	7·6
48·3	46·51	2 1 1	0·1559	0·1574	5	9·5
50·6	48·77	β 2 2 0	0·1705	0·1724	1	1·4
56·4	54·47	2 2 0	0·2094	0·2099	5	9·4
60·2	58·21	{β 3 1 1 / 2 2 0}	0·2366	{0·2371 / 0·2361}	4	{5·7 / 0·2}
63·0	60·96	β 2 2 2	0·2573	0·2586	1	1·0
67·0	64·89	3 1 1	0·2878	0·2886	8	38·0
68·7	66·55	β 3 2 1	0·3010	0·3017	2	3·0
70·3	68·14	2 2 2	0·3138	0·3149	2	6·3
73·6	71·39	3 2 0	0·3404	0·3311	4	11·2
77·9	74·62	3 2 1	0·3674	0·3674	5	19·4
84·4	82·01	β 4 2 0	0·4305	0·4310	1	2·3

[1]) Koinzidenz.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$2d-s$	2φ korr. 1·00°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität gesch.	Intensität ber.
87·0	84·56	β 4 2 1	0·4526	0·4526	1	2·5
89·3	86·82	4 1 1	0·4723	0·4723	1	0·2
92·3	89·78	3 3 1	0·4981	0·4986	2	6·4
95·4	92·72	4 2 0	0·5237	0·5248	4	15·7
98·4	95·77	4 2 1	0·5502	0·5510	4	16·5
101·4	98·72	3 3 2	0·5758	0·5773	3	9·2
102·0	99·31	β 3 3 3	0·5809	0·5819	4	8·0
107·3	104·53	4 2 2	0·6254	0·6298	5	19·0
115·2	112·29	β 4 4 0	0·6896	0·6896	2	8·0
117·4	114·46	3 3 3	0·7070	0·7085	10	57·0

$\sin^2\varphi = 0{\cdot}02624\,(h^2+k^2+l^2)$. $a = 5{\cdot}97$ Å.

Bei dem Zusammenschmelzen von 50 Atomprozent *Pd* und 50 Atomprozent *As* wurde ebenfalls eine Wärmeentwicklung bemerkt. Der Stoff gleicht sehr dem $PdAs_2$. Bei der Untersuchung des Schliffes zeigte sich, dass die Substanz aus zwei verschiedenen Komponenten besteht.

PtP_2 hat 75·86% *Pt* und entsteht, wenn Platin in Phosphordampf bis ungefähr 500° erhitzt wird[1]). In dieser Untersuchung wurde die Verbindung in der üblichen Weise in einer Quarzröhre hergestellt. Die Vereinigung geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Ein Teil des Phosphors destilliert ab, bevor der Klumpen zum Schmelzen gebracht werden kann, was mit der Beobachtung von GRANGER stimmt, indem er gefunden hat, dass sich bei 600° Pt_3P_5 und bei noch höheren Temperaturen Pt_2P bildet. Nach dem Tempern besteht der Stoff aus halbgeschmolzenen grauen Klumpen. Der Bruch ist nahe an der Oberfläche gröber kristallinisch als im Innern. Der Schliff zeigt, dass der Stoff ziemlich homogen ist, indem nur kleinere Mengen eines gelben Stoffes ganz fein zwischen die isotrope, graublaue Hauptmasse verteilt sind. Dies ist besonders der Fall in der Mitte des Klumpens, während der Rand ziemlich frei davon ist. Die Härte ist 6 und der Stoff ist nicht ferromagnetisch.

Ausmessungen von Diagrammen dieses Stoffes mit und ohne Steinsalz sind in den Tabellen 4 und 5 gegeben. Das Streuvermögen für *Pt* und *P* wird als 5 bzw. 1 angenommen.

---

[1]) SCHRÖTTER, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **2**, 303. 1849. A. GRANGER, Ann. Chem. Phys. **14**, 86. 1898.

Tabelle 4. PtP_2 + Steinsalz.

Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1·934$ Å. Kameradurchmesser 57·40 mm.

2 *d* — *s* mm	2 *φ* roh	Steinsalz		2 *φ* korr.	*h k l*	sin² *φ* gef.	sin² *φ* ber.	Intensität gesch.
		h k l	2 *φ* theor.					
34·7	34·64			34·16	1 1 1	0·0863	0·0869	2
36·7	36·63	β 2 0 0	36·32 [1]					2
40·8	40·73	2 0 0	40·20 [1]					5
52·9	52·80	β 2 2 0	52·30					2
58·2	58·09			57·56	2 2 0	0·2318	0·2316	3
58·8	58·69	2 2 0	58·16					4
62·1	61·99			61·45	β 3 1 1	0·2610	0·2616	2
69·4	69·27			68·69	3 1 1	0·3183	0·3185	6
73·0	72·87			72·26	2 2 2	0·3477	0·3474	2
73·8	73·67	2 2 2	73·06					2
85·4	85·25			84·57	β 3 3 1	0·4527	0·4518	1
87·7	87·54	4 0 0	86·84					2
89·2	89·04	β 4 2 0	88·34					1
96·6	96·42			95·63	3 3 1	0·5491	0·5501	5
100·0	99·82			99·01	4 2 0	0·5783	0·5789	5
101·4	101·24	4 2 0	100·42					5
107·6	107·41			106·58	β 3 3 3	0·6427	0·6421	3
114·0	113·79			112·96	4 2 2	0·6950	0·6948	5
115·7	115·49	4 2 2	114·66					5
125·5	125·27			124·44	3 3 3	0·7828	0·7817	7

$\sin^2\varphi = 0·02895\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5·683 \pm 0·004$ Å.

Tabelle 5. PtP_2.

Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1·934$ Å. Kameradurchmesser 57·85 mm.

2 *d* — *s* mm	2 *φ* korr. 1·10°	*h k l*	sin² *φ* gef.	sin² *φ* ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
31·9	30·49	β 1 1 1	0·0691	0·0713	1	0·4
35·3	33·86	1 1 1	0·0848	0·0868	2	2·7
37·0	35·54	β 2 0 0	0·0931	0·0951	1	0·4
40·9	39·41	2 0 0	0·1137	0·1158	3	2·5
53·0	51·39	β 2 2 0	0·1880	0·1902	2	0·7
59·1	57·43	2 2 0	0·2309	0·2316	4	4·8
63·1	61·40	β 3 1 1	0·2607	0·2615	3	1·8
66·2	64·47	β 2 2 2	0·2845	0·2852	1	0·6
70·4	68·63	3 1 1	0·3178	0·3183	6	12·0
74·0	72·19	2 2 2	0·3470	0·3483	3	3·2
81·0	79·12	3 2 1	0·4056	0·4052	1	0·8
86·4	84·48	β 3 3 1	0·4519	0·4516	1	1·1
87·9	85·96	4 0 0	0·4648	0·4630	1	0·9
89·2	87·25	β 4 2 0	0·4760	0·4754	1	1·3
97·8	95·76	3 3 1	0·5503	0·5499	5	7·6
101·3	99·23	4 2 0	0·5802	0·5788	6	9·0

[1]) Koinzidenz.

Tabelle 5 (Fortsetzung).

2 d — s mm	2 φ korr. 1·10°	h k l	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität gesch.	Intensität ber.
108·8	106·66	β 3 3 3	0·6432	0·6418	2	1·4
115·3	113·10	4 2 2	0·6962	0·6946	5	9·6
123·8	121·51	β 4 4 0	0·7613	0·7606	1	1·4
126·8	124·48	3 3 3	0·7830	0·7814	9	17.0
134·1	131·71	β 5 3 1	0·8326	0·8320	2	2·0
138·0	135·57	β 6 0 0	0·8570	0·8557	2	1·8

$\sin^2 \varphi = 0{\cdot}02894\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5{\cdot}69$ Å.

RhS_2. Es wurde zuerst ein normales Produkt mit 61·37% *Rh* hergestellt. Die Reaktion geht unter Wärmeentwicklung vor sich. Nach dem Tempern (74 Stunden von 900° bis 430°, davon 34 Stunden unterhalb 500°) ist der Stoff ein Gemenge von grauschwarzem, grobem Pulver und gesinterten Klumpen. Ein Teil des Schwefels, 7 bis 8%, ist nicht von dem Metall aufgenommen. Unter dem Binokularmikroskop zeigt sich, dass ausser der grauen Hauptmenge, in der winzige Kristallflächen zu sehen waren, auch einige lange, zuweilen sehr lange Kristallnadeln gebildet waren. Der Stoff ist spröde und nicht ferromagnetisch. Ein Pulverdiagramm zeigt Pyritstruktur an, aber die Linien sind ziemlich schwach, im Gegensatz zu den früher behandelten Stoffen des Pyrittypus. Es wurde dann ein zweites Präparat mit Schwefelüberschuss (55% *Rh* anstatt theoretisch 61·4%) hergestellt, welches in 185 Stunden, davon 115 Stunden unterhalb 500°, getempert wurde. Nicht aller Schwefel wurde aufgenommen, und auch hier bekam man die langen Kristallnadeln. Nun wurde ein drittes Produkt mit 59% *Rh* hergestellt, welches nach der Reaktion langsam von 800° bis 500° abgekühlt wurde, bei 500° in 17 Stunden gehalten, und dann die kleine Röhre in Wasser abgeschreckt. Das Produkt besteht aus ein wenig unaufgenommenem Schwefel und drei halbgeschmolzenen grauen Klumpen. Keine Spur wurde diesmal von den langen Nadeln gesehen. Die Klumpen haben einen metallischen Bruch, so dass es möglich war, einen Schliff herzustellen. In diesem sieht man, dass der Stoff homogen und isotrop ist. Ausgemessene Diagramme mit und ohne Steinsalz sind in den Tabellen 6 und 7 gegeben. Sie sind, wie alle von diesem Stoffe aufgenommenen Diagramme, ziemlich schwach, aber es sind keine fremden Linien anwesend, und die berechneten und geschätzten Intensitäten stimmen gut überein, so dass man dem Stoff wohl ziemlich sicher Pyritstruktur zuschreiben kann.

Tabelle 6. RhS_2 + Steinsalz.

Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934$ Å. Kameradurchmesser 57.85 mm.

2 *d* — *s* mm	2 φ roh	Steinsalz		2 φ korr.	*h k l*	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität gesch.
		h k l	2 φ theor.					
36.0	35.65			34.90	1 1 1	0.0899	0.0903	1
37.4	37.04	β 2 0 0	36.32					2
41.4	41.01	2 0 0	40.20					5
47.0	46.55			45.70	2 1 0	0.1508	0.1505	1
51.5	51.01			50.23	2 1 1	0.1801	0.1806	2
53.7	53.19	β 2 2 0	52.30					2
59.7	59.13	2 2 0	58.16					6
64.5	63.89			62.89	β 3 1 1	0.2721	0.2719	2
72.0	71.31			70.23	3 1 1	0.3310	0.3311	4
74.9	74.18	2 2 2	73.06					4
79.2	78.44			77.31	3 2 0	0.3902	0.3913	2
82.9	82.10			80.92	3 2 1	0.4212	0.4214	2
88.9	88.05	4 0 0	86.84					5
90.3	89.44	β 4 2 0	88.34					2
102.7	101.72	4 2 0	100.42					7
104.2	103.20			101.90	4 2 0	0.6032	0.6020	2
112.1	111.03			109.71	β 3 3 3	0.6686	0.6674	2
117.0	115.98	4 2 2	114.66					7
118.8	117.66			116.34	4 2 2	0.7219	0.7224	5
131.3	130.14			128.82	3 3 3	0.8134	0.8127	3

$\sin^2 \varphi = 0.03010\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5.574 \pm 0.005$ Å.

Tabelle 7. RhS_2.

Fe-Strahlung. $\lambda_\alpha = 1.934$ Å. Kameradurchmesser 58.25 mm.

2 *d* — *s* mm	2 φ korr. 0.40°	*h k l*	$\sin^2 \varphi$ gef.	$\sin^2 \varphi$ ber.	Intensität	
					gesch.	ber.
41.7	40.61	2 0 0	0.1204	0.1204	3	2.7
46.6	45.43	2 1 0	0.1491	0.1505	2	1.2
51.6	50.35	2 1 1	0.1810	0.1806	2	1.5
60.1	58.71	2 2 0	0.2403	0.2408	3	4.8
64.2	62.74	β 3 1 1	0.2710	0.2719	2	2.2
71.8	70.21	3 1 1	0.3307	0.3311	6	14.4
75.5	73.85	2 2 2	0.3609	0.3612	2	3.2
79.1	77.39	3 2 0	0.3908	0.3913	2	1.8
82.8	81.03	3 2 1	0.4220	0.4214	3	3.1
100.3	98.25	3 3 1	0.5718	0.5719	5	14.6
103.8	101.68	4 2 0	0.6012	0.6020	4	8.7
107.5	105.33	4 2 1	0.6322	0.6321	2	2.6
111.7	109.46	β 3 3 3	0.6666	0.6674	3	3.1
118.8	116.43	4 2 2	0.7226	0.7224	5	9.6
131.1	128.52	3 3 3	0.8114	0.8127	8	21.2

$\sin^2 \varphi = 0.0301\,(h^2 + k^2 + l^2)$. $a = 5.57$ Å.

Als Streuvermögen für *Rh* wird 5, für *S* 2 gesetzt. Die Abwesenheit der langen Kristallnadeln bei dem abgeschreckten Präparat könnte

man so deuten, dass diese einer Tieftemperaturform entsprechen. Das letzte Präparat hat die Härte 5 bis 6 und ist nicht ferromagnetisch.

Von einem Präparat mit der Zusammensetzung *RhS* gelang es nicht, ein messbares Diagramm zu bekommen.

Substanzen des Nickelarsenidtypus.

Als einziger Vertreter dieser Gruppe ist *PtSb* zu beschreiben. Verbindungen, die dem Nickelarsenidtypus angehören, kristallisieren mit zwei Molekülen in dem Elementargebiet und gehören der Raumgruppe D_{6h}^4 an. Die Koordinaten des Metalls sind $0\,0\,0$, $0\,0\,\frac{1}{2}$, die des Metalloids $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$. Man kann aber auch Metall $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$ und Metalloid $0\,0\,0$, $0\,0\,\frac{1}{2}$ anbringen.

Das metallographische System *Pt—Sb* ist von FRIEDRICH und LEROUX[1]) untersucht, aber alle Verhältnisse sind noch nicht aufgeklärt. FRIEDRICH und LEROUX nehmen an, dass das *PtSb* bei der Abkühlung gespaltet wird, während GUERTLER[2]) aus ihren Daten und die mitgeteilten Mikrophotographien schliesst, dass *PtSb* peritektisch kristallisiert. In der ersten Arbeit dieser Reihe wurde erwähnt, dass ein Präparat von *PtSb* hergestellt war, welches die charakteristischen Umhüllungen der Peritektalstruktur zeigt. Jetzt wurde ein Präparat 275 Stunden getempert, indem ganz langsam von 600° bis 300° abgekühlt wurde. Im Schliff zeigt sich der Stoff als beinahe ganz homogen, indem nur einige kleine graublaue Einschlüsse in der gelben Hauptmasse vorhanden sind. Die Einschlüsse sind isotrop und bestehen wahrscheinlich aus $PtSb_2$, während die Hauptmenge anisotrop ist. Die Härte ist 5 bis 5·5, und der Stoff ist nicht ferromagnetisch. Ausmessungen von zwei Diagrammen sind in den Tabellen 8 und 9 gegeben.

Die Berechnung der Intensitäten ist nach ALSÉN[3]) durchgeführt, indem als Streuvermögen für *Pt* 3, für *Sb* 2 gewählt wird. Die Intensitäten sind in der Weise ausgerechnet, dass zuerst *Pt* in $0\,0\,0$, $0\,0\,\frac{1}{2}$, und *Sb* in $\frac{1}{3}\,\frac{2}{3}\,\frac{1}{4}$, $\frac{2}{3}\,\frac{1}{3}\,\frac{3}{4}$ angebracht werden (Kolonne a unter „Intensität berechnet“) und dann die Plätze vertauscht (Kolonne b) wurden. Wie man sieht, erhält man bei der ersten Anordnung zweifellos eine bessere Übereinstimmung mit den geschätzten Intensitäten.

---

[1]) K. FRIEDRICH und A. LEROUX, Metallurgie **6**, 1. 1909. [2]) W. GUERTLER, Metallurgie, S. 773. Berlin 1912. [3]) N. ALSÉN, Geol. För. För. (Stockholm) **47**, 19ff. 1925.

Tabelle 8. *PtSb* + Steinsalz.

Fe-Strahlung. $\lambda_a = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·65 mm.

$2d - s$ mm	2φ roh	Steinsalz		2φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität gesch.
		hkl	2φ theor.					
32·6	32·40			31·30	1 0 0	0·0728	0·0731	2
37·7	37·47	β 2 0 0	36·32					1
39·1	38·86			37·60	1 0 1	0·1039	0·1043	2
41·8	41·52	2 0 0	40·20					5
49·3	48·99			47·55	β 1 0 2	0·1625	0·1627	2
52·1	51·78			50·30	β 1 1 0	0·1806	0·1803	2
54·7	54·36	β 2 2 0	52·30 [1]					5
57·8	57·44			55·84	1 1 0	0·2192	0·2193	5
60·2	59·83	2 2 0	58·16					4
67·7	67·29			65·49	2 0 0	0·2927	0·2924	2
71·7	71·26			69·42	2 0 1	0·3242	0·3237	2
74·0	73·54			71·67	β 2 0 2	0·3428	0·3429	1
75·4	74·94	2 2 2	73·06					3
82·9	82·39			80·42	2 0 2	0·4168	0·7174	5
89·4	88·85	4 0 0	86·84					3
91·0	90·44	β 4 2 0	88·34					2
92·6	92·03			89·97	{1 1 3, 0 0 4}	0·4997	{0·5004, 0·4997}	2
94·0	93·42			91·35	2 1 0	0·5118	0·5118	2
95·3	94·72			92·63	β 2 1 2	0·5229	0·5230	2
97·6	97·00			94·90	2 1 1	0·5427	0·5430	3
101·1	100·48			98·36	{2 0 3, 1 0 4}	0·5727	{0·5735, 0·5728}	3
103·2	102·57	4 2 0	100·42					5
108·7	108·03			105·90	2 1 2	0·6370	0·6367	8
111·2	110·52			108·40	3 0 0	0·6578	0·6580	4
117·5	116·78	4 2 2	114·66					6
118·8	118·07			115·79	1 1 4	0·7190	0·7190	7

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}07311\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}03123\,l^2.$$

$$a = 4{\cdot}130 \pm 0{\cdot}004\ \text{Å}. \quad c = 5{\cdot}472 \pm 0{\cdot}005\ \text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}325 \pm 0{\cdot}002.$$

Tabelle 9. *PtSb.*

Fe-Strahlung. $\lambda_a = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·65 mm.

$2d - s$ mm	2φ korr. 1·50°	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität		
					gesch.	berechnet	
						a	b
32·4	30·70	1 0 0	0·0701	0·0731	2	48	3
38·9	37·16	1 0 1	0·1017	0·1039	2	50	113
49·1	47·29	β 1 0 2	0·1609	0·1626	2	21	21
51·8	49·98	β 1 1 0	0·1785	0·1801	2	15	15
54·4	52·57	1 0 2	0·1961	0·1979	5	142	142
57·6	55·75	1 1 0	0·2173	0·2193	5	100	100
67·3	65·39	2 0 0	0·2918	0·2924	1	12	0·75
71·2	69·26	2 0 1	0·3229	0·3236	2	16	37

[1]) Koinzidenz.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

$2d-s$ mm	2φ korr. 1·50°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.	Intensität gesch.	Intensität berechnet a	Intensität berechnet b
73·7	71·74	β 2 0 2	0·3433	0·3427	2	10	8
74·8	72·94	1 0 3	0·3533	0·3539	2	15	33
82·7	80·69	2 0 2	0·4191	0·4172	4	67	51
92·2	90·13	{1 1 3 0 0 4}	0·5011	{0·5001 0·4992}	2	{0 15	0} 15}
93·6	91·52	2 1 0	0·5133	0·5117	2	14	0·8
94·9	92·82	β 2 1 2	0·5246	0·5229	2	13	10
97·1	95·00	2 1 1	0·5436	0·5429	3	19	44
100·7	98·58	{2 0 3 1 0 4}	0·5746	{0.5731 0·5723}	3	{9 12	21} 0·7}
102·8	100·67	β 1 1 4	0·5926	0·5902	2	9	9
108·3	106·13	2 1 2	0·6389	0·6365	7	88	67
110·8	108·62	3 0 0	0·6596	0·6579	4	33	33
118·5	116·28	1 1 4	0·7214	0·7185	7	61	61
128·2	125·91	{2 1 3 2 0 4}	0.7933	{0·7925 0·7921}	4	{13 9	30} 0·5}

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0731\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0312\,l^2.$$

$$a = 4{\cdot}13\ \text{Å}. \quad c = 5{\cdot}47. \quad \frac{c}{a} = 1{\cdot}32.$$

Zusammenfassung.

Es sind die folgenden Substanzen hergestellt und ihre Kristallstruktur ermittelt:

1. Mit Pyritstruktur:

$PdAs_2$ mit $a = 5{\cdot}970 \pm 0{\cdot}004$ Å,

PtP_2 mit $a = 5{\cdot}683 \pm 0{\cdot}004$ Å,

RhS_2 mit $a = 5{\cdot}574 \pm 0{\cdot}005$ Å.

Eine Neubestimmung des $PtAs_2$ gab $a = 5{\cdot}957 \pm 0{\cdot}003$ Å.

2. Mit Nickelarsenidstruktur:

$PtSb$ mit $a = 4{\cdot}130 \pm 0{\cdot}004$ Å, $c = 5{\cdot}472 \pm 0{\cdot}005$ Å, $\frac{c}{a} = 1{\cdot}325 \pm 0{\cdot}002$.

Für das stets fördernde Interesse des Herrn Prof. Dr. V. M. GOLDSCHMIDT, Direktor des Mineralogischen Instituts, sage ich ihm meinen besten Dank. Ich bin auch Herrn cand. real. E. BROCH für die Aufnahme der meisten Diagramme in dieser und der vorhergehenden Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

28. April 1929.

Über die Entzündung des Phosphordampfes im Sauerstoff.

Von

A. Kowalsky.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 29.)

Die Druckgrenzen innerhalb derer ein Gemenge von Phosphordampf und Sauerstoff sich entzündet, werden im Sinne einer von SEMENOFF gegebenen, auf der Vorstellung der Kettenreaktionen beruhenden Theorie erörtert und bei ausgeführten Versuchen mit der Beobachtung übereinstimmend gefunden.

1. Allgemeine Bemerkungen und Theorie.

Bei der Oxydation der Dämpfe von Phosphor, Schwefel und Arsen ist folgende Tatsache festgestellt worden. Die Oxydation bleibt aus, wenn der Druck des Sauerstoffs kleiner als p_1 oder grösser als p_2 ist, und geht sehr rasch vor sich (mit Lichtemission) bei Drucken p, die zwischen den Grenzen $p_1 < p < p_2$ liegen. Am besten ist die Reaktion der Phosphoroxydation untersucht worden. In diesem Falle lässt sich die untere Grenze p_1 des Partialdruckes des Sauerstoffs gemäss den theoretischen Betrachtungen von N. SEMENOFF[1]) durch die Formel

$$p_1 \cdot p_P = \frac{K}{d^2} \tag{1}$$

ausdrücken, wo p_P der Partialdruck des Phosphordampfes und d der Durchmesser des Gefässes ist. Die Konstante K hängt von der Temperatur nicht ab. Die von N. SEMENOFF erhaltenen experimentellen Daten stimmen im ganzen innerhalb der Fehlergrenze mit der angeführten Formel überein, sind aber nicht exakt. Die Versuche wurden in den Intervallen p_P von 0·02 bis 0·106 mm bei einer Änderung der Temperatur von 12° bis 36°, und bei den d-Werten zwischen 4·6 und 31 mm ausgeführt.

Was die obere Grenze betrifft, so war sie schon längst von einer Reihe von Verfassern festgestellt, die Abhängigkeit des Druckes p_2 von p_P und von der Temperatur war aber nicht genügend quantitativ untersucht. Alle Verfasser weisen auf die ausserordentliche Empfindlichkeit hin, welche die obere Grenze gegenüber den geringsten Spuren von Beimischungen zeigt.

---

[1]) N. SEMENOFF, Z. Physik **46**, 109. 1928.

Meine Aufgabe war es, die obere Grenze p_2 zu untersuchen und das Beobachtungsgebiet von p_1 nach kleinen Konzentrationen des Phosphordampfes zu erweitern.

Schon meine ersten Versuche bezüglich p_2 führten zu dem Ergebnis, dass die Abhängigkeit zwischen p_2 und p_P sich durch die Formel

$$p_2 = C\,p_P \tag{2}$$

ausdrücken lässt.

Dieses Resultat ist, wie wir unten sehen werden, später bestätigt worden. Betrachtet man also p_1 und p_2 als Funktion von p_P, so erhält man die folgenden zwei Zweige der Kurve auf der Fig. 1. Der Zweig *ab* stellt einen Abschnitt einer gleichseitigen Hyperbel dar, die der Formel (1) genügt. Der Zweig *cd* ist dagegen eine Gerade, die der

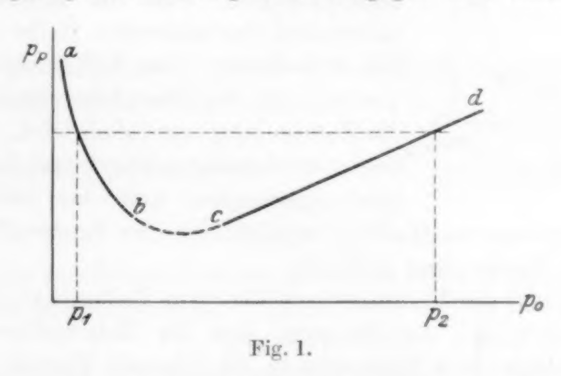


Fig. 1.

Beziehung (2) entspricht. Der schraffierte Teil der Ebene, der von der Kurve *abcd* begrenzt ist, entspricht dem Verbrennungsgebiet.

Diese beiden Zweige müssen in irgendeiner Weise ineinander übergehen nach dem Typus der punktierten Kurve *bc*, was sich, wie wir unten sehen werden, auf experimentellem Wege beweisen lässt. Diese Betrachtungen haben W. P. Jorrissen[1]) und N. Semenoff[2]) erlaubt, die verhältnismässig seltenen Erscheinungen der minimalen und maximalen Druckgrenze des Sauerstoffs mit dem breiten Gebiet der gewöhnlichen Explosionsreaktionen zu verknüpfen und zu zeigen, dass diese Erscheinungen in keinem Falle Ausnahmen sind, sondern umgekehrt allen Explosionsreaktionen der Gase eigentümlich sind.

---

[1]) W. P. Jorissen, Chem. Weekbl. **15**, 705. 1918 und Rec. Trav. chim. Pays-Bas **39**, 717. 1920; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 539. 1921; siehe auch Chem. News **138**, 97, 113. 1929. [2]) Der Aufsatz ist zum Druck in J. physic. Chem. abgegeben.

Bezeichnet man in der Tat den Gesamtdruck des Gemisches O_2 und P_4 mit p, so wird $p = p_{O_2} + p_P$, $p_{O_2} = \gamma p$ und $p_P = (1-\gamma)p$, wo $100\,\gamma$ den prozentuellen Anteil des Sauerstoffs und $100\,(1-\gamma)$ des Phosphors im Gemisch bezeichnen. In diesem Falle wird das Explosionsgebiet durch die Kurve der Fig. 2 dargestellt. Der Teil ab der Kurve (Fig. 2) entspricht dem Zweig ab der Fig. 1. Der zur Ordinatenachse parallele Zweig cd (Fig. 2) entspricht der Geraden cd auf der Fig. 1.

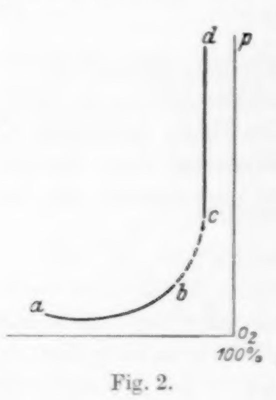


Fig. 2.

Genau diese Gestalt haben aber die Kurven aller Explosionsgemische. Besonders soll man darauf achten, dass die Erscheinung des maximalen Partialdruckes in der Sprache der Fig. 2 bedeutet, dass bei genügend grosser Verdünnung des Phosphors durch Sauerstoff die Entzündung unmöglich wird. Eine solche Grenzverdünnung existiert fast bei allen Explosionsgemischen und das bedeutet, dass die Existenz des maximalen Partialdruckes des Sauerstoffs eine sehr allgemeine Erscheinung darstellt.

Auf Grund der Voraussetzung über den Kettencharakter der Reaktion $P_4 + O_2$ und der Meinung, dass der Kettenabbruch an den Wänden erfolgt, gibt N. Semenoff die folgende Formel für die Geschwindigkeit der Reaktion der Phosphoroxydation an:

$$w = \frac{n_0}{\frac{1}{\nu} - a}\ ^{1)}.$$

Hier bedeutet n_0 die Zahl der aktivierten Zentren, ν die Zahl der elementaren Reaktionen in der Kette von ihrem Ursprung bis zum Verschwinden an der Gefässwand (ν ist proportional $p_{O_2} \cdot p_P \cdot d^2$) und a eine gewisse Konstante, welche die Wahrscheinlichkeit der Bildung von Seitenketten auf Kosten der bei der Reaktion frei werdenden Energie berücksichtigt. Jedenfalls hat man $a < 1$.

Nimmt man an, dass die Ketten nicht nur an den Gefässwänden abbrechen können, sondern auch im Gasraum, infolge der Reaktion der aktivierten Zentren (diese scheinen die O-Atome zu sein) mit den

[1] N. Semenoff, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 161. 1928.

Molekülen irgendeiner Beimischung R, so bekommt man für die Reaktionsgeschwindigkeit die Formel

$$w = \frac{n_0}{\frac{1}{\nu} - a + \frac{P_R}{P_R + p_P}}, \tag{3}$$

wo p_R der Partialdruck des Gemisches und $\frac{P_R}{P_R + p_P}$ die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses des O-Atoms mit einer Molekel der Beimischung und nicht mit der Molekel P_4 ist.

Das Verbrennungsgebiet ist durch die Bedingung

$$\frac{1}{\nu} - a + \frac{p_R}{p_R + p_P} \leqq 0 \tag{4}$$

definiert.

Unter der Annahme, dass die Beimischung im Sauerstoff enthalten ist, kann man setzen

$$p_R = \mu p_{O_2}$$

und die Gleichung (4) schreiben:

$$\frac{1}{\nu} - a + \frac{\mu p_{O_2}}{\mu p_{O_2} + p_R} \leqq 0. \tag{5}$$

Wenn wir annehmen, dass der Druck der Beimischung sehr gering im Vergleich mit p_P ist, d. h.

$$\mu p_{O_2} \ll p_P,$$

so verengert diese Voraussetzung den Gültigkeitsbereich der Gleichung (5); die daraus folgenden Beschränkungen werden wir unten berücksichtigen.

Jetzt können wir die Gleichung (5) folgendermassen schreiben:

$$\frac{1}{\nu} - a + \mu \frac{p_{O_2}}{p_P} = \frac{C}{p_{O_2} \cdot p_P d^2} - a + \mu \frac{p_{O_2}}{p_P} = 0. \tag{6}$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{C}{a d^2} = k_1 \quad \text{und} \quad \frac{\mu}{a} = k_2,$$

so bekommt man

$$k_1 - p_{O_2} p_P + k_2 p_{O_2}^2 = 0. \tag{6'}$$

Durch Auflösen von (6′) in bezug auf p_{O_2} bekommen wir zwei Werte von p_{O_2}, nämlich p_1 und p_2

$$p_1 = \frac{p_P - \sqrt{p_P^2 - 4 k_1 \cdot k_2}}{2 k_2} \tag{7}$$

$$p_2 = \frac{p_P + \sqrt{p_P^2 - 4 k_1 \cdot k_2}}{2 k_2}. \tag{8}$$

Das ist eben der maximale p_2 und der minimale p_1 des Druckes des Sauerstoffs. Für grosse Drucke des Phosphors bei der Bedingung $p_P \gg 4\,k_1 k_2$ hat man

$$p_1 = \frac{k_1}{p_P} \tag{9}$$

$$p_2 = \frac{p_P}{k_2} = \frac{a}{\mu}\,p_P. \tag{10}$$

N. Semenoff bekommt also theoretisch die Zweige ab und cd der Kurve auf der Fig. 1. Wenn p_P vergleichbar mit $4\,k_1 k_2$ wird, so werden diese angenäherten Werte p_1 und p_2 unrichtig. In diesem Falle müssen wir für ihre Bestimmung die Formeln (7) und (8) benutzen. Aus diesen Gleichungen erhalten wir theoretisch den punktierten Teil bc der Kurve auf der Fig. 1.

Wenn der Druck des Phosphordampfes so klein wird, dass

$$p_P^2 \leq 4\,k_1\,k_2$$

ist, so werden die beiden Lösungen (7) und (8) imaginär, d. h. bei solchen Drucken des Phosphors, die der Bedingung

$$p_P \leq \sqrt{4\,k_1\,k_2}$$

genügen wird, die Entzündung bei keinen Bedingungen möglich.

Mit Rücksicht auf die Gleichung (10) kann man sehen, dass die beschränkende Annahme $\mu\,p_{O_2} \ll p_P$ die Gleichung (6′) nur auf die Fälle anzuwenden erlaubt, wenn $a \ll 1$ ist.

2. Die Messung der oberen Grenze p_2 des Druckes des Sauerstoffs.

Die Reaktion wurde in einem zylindrischen Glasgefäss mit dem Durchmesser etwa 20 mm beobachtet. In diesem Gefäss befand sich eine gewisse Menge von Phosphor, der durch Destillation im Vakuum gereinigt war. Das Reaktionsgefäss, das schon Phosphor enthielt, wurde bis $\sim 10^{-5}$ mm evakuiert und auf eine Temperatur abgekühlt, bei welcher die Oxydationsreaktion gar nicht auftreten konnte. In meinen Versuchen war es die Temperatur der flüssigen Luft. Diese Temperatur wurde bloss zur Vereinfachung des Versuchs gewählt. Wie wir unten sehen werden, würde es genügt haben, das Gefäss bis — 40° C abzukühlen.

Nachdem in dieser Weise die Bedingungen der Unmöglichkeit der Reaktion des Phosphors geschaffen waren, liess man in das Reaktionsgefäss Sauerstoff bis zu einem bestimmten Druck ein[1]). Dann wurde

[1]) In diesen und auch in den nachfolgenden Versuchen war der Sauerstoff elektrolytisch erzeugt und dann mit flüssiger Luft getrocknet.

die flüssige Luft weggenommen und das Reaktionsgefäss, das Phosphor und Sauerstoff enthielt, wurde in einen Thermostaten gestellt. Nun konnte man entweder p_P konstant halten und p_{O_2} vermindern, bis man in das Verbrennungsgebiet gelangte, oder p_{O_2} konstant halten und p_P durch Erwärmung des Gefässes vergrössern. Beide Verfahren gaben übereinstimmende Resultate. Das erste wurde praktisch durch langsames Auspumpen von Sauerstoff durch ein Kapillarrohr ausgeführt, das zweite durch eine ebenfalls sehr langsame Erwärmung. Die Geschwindigkeit des Auspumpens des Sauerstoffs oder der Erwärmung des Gefässes spielte darum eine Rolle, weil der Druck des Phosphordampfes aus seiner Temperatur bestimmt wurde und dazu

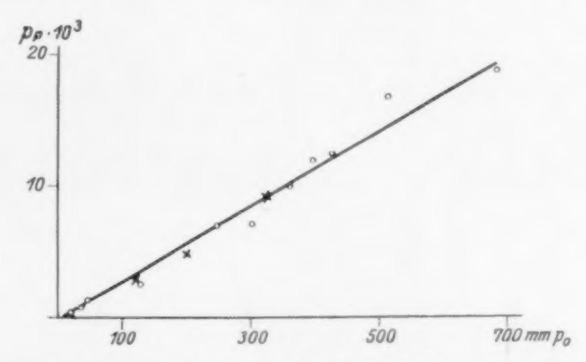


Fig. 3. ○ Versuche, bei denen das ganze Gefäss die niedrige Temperatur des Phosphors hatte. × Versuche, bei denen nur der den Phosphor haltende Teil des Gefässes gekühlt war.

musste man sicher sein, dass man einen gesättigten Dampf hatte. Bei einem gewissen Druck p_{O_2} (bei der Bedingung $p_P = \text{const}$) fand die Entzündung statt. Das ist wahrscheinlich der Druck, den wir bis jetzt durch p_2 bezeichneten.

Bei dieser Methode der Bestimmung von p_2 konnte seine Änderung von der Wirkung zweier Faktoren herrühren, und zwar: 1. des Druckes des Phosphors und 2. der Temperatur. Wie die weiteren Versuche gezeigt haben, hat die Temperatur auf den Wert von p_2 keinen Einfluss. Darum dürfen wir annehmen, dass p_2 nur von p_P abhängt. Die sich experimentell ergebende Abhängigkeit drückt sich durch die Kurve auf der Fig. 3 aus. Diese Abhängigkeit ist im Intervall des Druckes O_2 von einigen Millimeter bis 600 mm untersucht worden, die Temperatur des Phosphors änderte sich dabei von $-40°$

bis $+15°$ C. Wie man aus der Fig. 3 sieht, ist in diesen Grenzen die Gleichung

$$\frac{p_2}{p_P} = \text{const}$$

befriedigend.

Diese Versuche sind, um gleichzeitig die Frage nach einer etwaigen Abhängigkeit von p_2 von der Temperatur des Reaktionsgefässes zu beantworten, in zwei Reihen ausgeführt worden:

1. Das ganze Reaktionsgefäss hatte dieselbe Temperatur $t = t°$. Der Druck des Sauerstoffs wurde verändert und die Entzündung beobachtet.

2. Ein Teil des Gefässes, und zwar derjenige, der den festen Phosphor enthielt, blieb bei der obigen Temperatur t_0, während der andere Teil des Gefässes die $t = t_1 > t_0$ hatte.

Die in diesen Fällen bei der Entzündung erhaltenen Drucke des Sauerstoffs p_2' und p_2'' sind identisch, d. h. die Temperatur hat keinen Einfluss auf p_2[1]).

[1]) Die Tatsache, dass p_2 von der Temperatur nicht abhängt, ist durch Versuche mit Ausdehnung des Gemisches $O_2 + P_4$ bestätigt worden. Hängt p_2 von der Temperatur ab, so ist es natürlich zu erwarten, dass mit der Erhöhung der

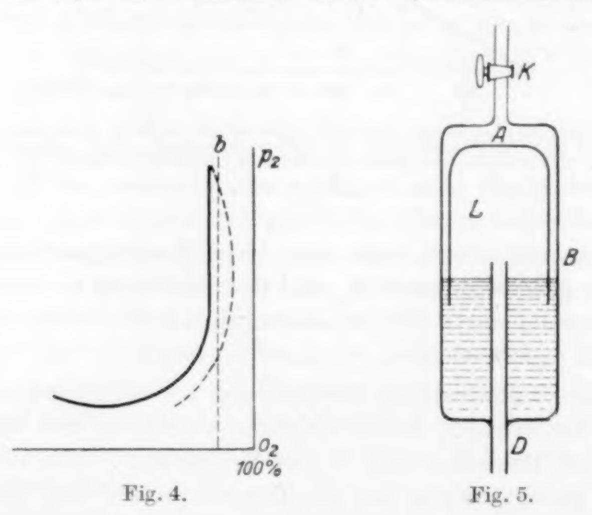


Fig. 4. Fig. 5.

Temperatur die Bedingungen der Reaktion günstiger werden. Dann muss bei einem Einfluss von t auf p_2 seine Abhängigkeit von P_p nicht durch eine Gerade, sondern durch die punktierte Kurve auf der Fig. 4 dargestellt werden. Nimmt man das Gemisch bei einem Druck und einer prozentuellen Zusammensetzung, die dem Punkt b auf der Fig. 4 entsprechen und dehnt es aus, so muss man bei

Tabelle 1.

t_1 Grad	t_0 Grad	p_2 mm	$p_P \cdot 10^3$ mm	t_1 Grad	t_0 Grad	p_2 mm	$p_P \cdot 10^3$ mm
— 39	— 39	10	0·1	0	0	303	7
— 34	— 34	15	0·2	0	0	250	7
— 31	— 31	20	0·3	18	3	325	9
— 24	— 24	36	0·6	4	4	357	10
— 17	— 17	42	1·3	7	7	426	13
— 11	— 11	128	2·4	11·0	11	500	18
18	— 9	120	2·8	11·5	11·5	680	19
18	— 4	202	4·6	7	7	396	13

Die beobachteten Werte enthält Tabelle 1.

t_0 ist die Temperatur eines Teils des Phosphor enthaltenden Reaktionsgefässes.

t_1 ist die Temperatur des übrigbleibenden Teils desselben Reaktionsgefässes.

Es wurden noch Versuche zur Bestimmung von p_2 ausgeführt in dem Falle, dass der Sauerstoff Spuren von Ozon enthielt. Es ergab sich, dass p_2 dabei sehr stark vergrössert wird. Die Veranlassung dazu war die Beobachtung, dass, wenn man in einem Gefäss mit einer und derselben Menge des Phosphors zwei Messungen von p_2 ausführte, der Wert p_2, den man zum zweitenmal (d. h. schon nach einer Entzündung) bekommt, um 3 bis 4 mal grösser ist, als der ursprüngliche. Darum wurde für jede Messung von p_2 ein neues Gefäss benutzt. Man kann annehmen, dass die Erhöhung von p_2 auf die bei der ersten Reaktion stattfindenden Ozonbildung zurückzuführen ist. Das wurde durch einen qualitativen Versuch bewiesen. Das Reaktionsgefäss hatte die Temperatur 0°. Der Partialdruck des Sauerstoffs ohne Beimischung des Ozons war 40 cm. Dabei trat keine Entzündung auf, weil bei diesen Bedingungen p_2 nicht grösser als 30 cm ist. Durch ein Röhrchen, das Sauerstoff enthielt (dieses Röhrchen war durch eine enge,

---

der Ausdehnung in das Verbrennungsgebiet gelangen. Es befand sich in dem Gefäss B ein Probierglas L in umgekehrter Lage aufgestellt, das im Quecksilber schwamm und teilweise in das Quecksilber eingetaucht wurde. Das Probierglas konnte sich verschieben, und zwar sinken, wenn man daraus die Luft durch das Rohr D auspumpte, oder sich heben beim Einpumpen von Luft. Infolge seiner Verschiebung veränderte sich das Volumen A. Durch den Hahn K beim Sinken des Probierglases L wurde das Gemisch des Dampfes beim konstanten Druck eingesaugt. In einem bestimmten Augenblick wurde der Hahn geschlossen und jetzt dehnte sich das Gemisch infolge des fortgesetzten Sinkens des Probierglases aus. Bei dieser Ausdehnung war niemals eine Entzündung beobachtet.

die Diffusion erschwerende Kapillare, mit dem Reaktionsgefäss verbunden), wurde eine elektrodenlose Entladung während 20 bis 30 Sekunden durchgelassen. Dann wurde aus dem Ballon durch dieses Röhrchen ein Sauerstoffstrahl in das Reaktionsgefäss eingeführt, so dass in dem Gefäss der Druck um 5 bis 6 cm aufstieg. Im Augenblick, als eine Menge des mit der Entladung vorbehandelten Sauerstoffs eintrat, fand die Entflammung statt.

3. Die Messung der unteren Grenze.

Die untere Grenze des Sauerstoffdruckes p_1 ist in folgender Weise für verschiedene Drucke des Phosphors erhalten worden. In ein zunächst evakuiertes Gefäss, das Phosphor enthielt, wurde ein langsamer Strom von Sauerstoff durch ein Kapillarrohr eingelassen. Eine Zeitlang nach dem Beginnen des Einlassens des Sauerstoffs in das Gefäss wurde kein Leuchten beobachtet. Wenn aber der Druck des Sauerstoffs eine genügende Grösse erreicht hatte, fand eine plötzliche Entzündung statt. Durch spezielle Versuche ist die Geschwindigkeit der Einströmung des Sauerstoffs bestimmt worden (dazu diente ein Schwefelsäuremanometer, wobei die Ablesung mittels Mikroskop und Stoppuhr ausgeführt wurde). Aus der Geschwindigkeit und der Dauer der Einströmung des Sauerstoffs konnte man seinen Druck berechnen. In dieser Weise ist die Abhängigkeit des Druckes p_1 von p_P[1]) bei der Änderung des letzten von $0{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$ bis $7 \cdot 10^{-3}$ (dies entspricht dem Druck des gesättigten Dampfes bei den Temperaturen von — 40° bis 0° C) ermittelt worden.

Die Abhängigkeit p_1 von p_P (für nicht sehr kleine p_P) lässt sich durch die Formel

$$p_1 p_P = \text{const} = C$$

ausdrücken; wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, sind die Werte der Konstanten C für verschiedene Drucke p_P ausgeführt, und zwar multipliziert mit einem Faktor C_1, der von den zufällig benutzten Messgrössen herrührt.

4. Ergebnisse und Diskussionen.

Die Ergebnisse aller Versuche können durch dieselbe Kurve dargestellt werden, wenn man auf die Koordinatenachsen die Logarithmen des Druckes von Sauerstoff und Phosphor aufträgt (siehe Fig. 6). Die

[1]) Der Druck des gesättigten Phosphordampfes war aus LANDOLT-BÖRNSTEINS Physikal.-chem. Tabellen genommen und für tiefere Temperaturen durch Extrapolation bestimmt.

Tabelle 2.

t°	$p_P \cdot 10^3$	p_1	$C_1 \cdot p_P \cdot p_1$	t°	$p_P \cdot 10^3$	p_1	$C_1 \cdot p_P \cdot p_1$
$-40 < t < -39$	0·1	4·3	17·5	−12	2·1	0·12	11·1
−39	0·1	3·0	12·2	−11	2·3	0·12	11·8
−37	0·15	1·7	10·8	−11	2·3	0·11	10·4
−35	0·2	1·35	10·6	−11	2·3	0·12	11·3
−33	0·25	1·08	10·7	−9	2·8	0·10	11·3
−30	0·3	0·68	9·3	−8·5	2·9	0·10	11·4
−24	0·6	0·35	10	−8	3·1	0·10	12·6
−20	0·9	0·26	10·6	−6	3·8	0·08	12·3
−16	1·4	0·18	9·8	−6	3·8	0·08	12·2
−14	1·8	0·15	10·6	−5	4·1	0·07	11·9
−14	1·8	0·15	11	+0·5	7·4	0·04	11·8

Gerade AB entspricht der oberen Grenze des Sauerstoffdruckes p_2, CE der unteren Grenze p_1. CB ist das Übergangsgebiet zwischen der oberen und der unteren Grenze.

Den Zweig CD habe ich selbst erhalten, die Punkte, die dem Bereich DE entsprechen, sind aus den SEMENOFFschen Daten[1]) ge-

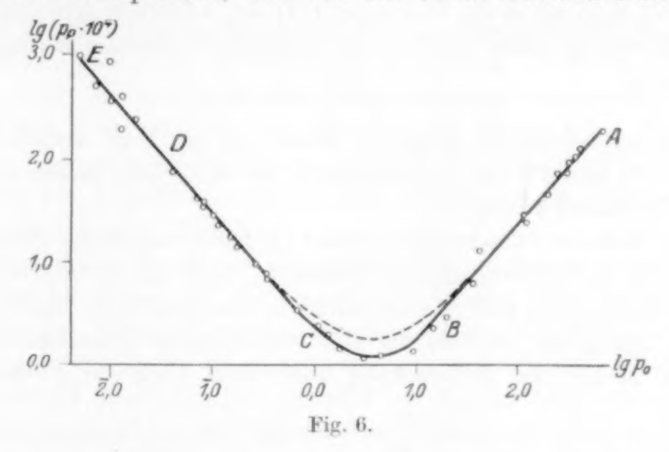


Fig. 6.

nommen. Da diese Daten sich auf ein Gefäss von einer anderen Gestalt und Grösse als das meine beziehen, war es unmöglich, eine exakte Vergleichung der absoluten Werte durchzuführen.

Die Änderung von p_1 in ihrer Abhängigkeit von der Änderung von p ist, wie wir es aus der Fig. 6 sehen, bei mir und bei SEMENOFF von demselben Charakter. Diese Punkte sind folgendermassen aufgetragen: der eine ist einfach auf der Fortsetzung der Geraden CD gestellt, und daurch ist die Lage der anderen bestimmt.

[1]) N. SEMENOFF, Z. Physik **46**, 109. 1928.

Die Kurve der Abhängigkeit zwischen p_{O_2} und p_P in den logarithmischen Koordinaten bestätigt in einer ziemlich anschaulichen Weise die Beziehungen

$$\frac{p_2}{p_P} = \text{const} \quad \text{und} \quad p_1 \, p_P = \text{const}.$$

Denn in diesem Falle müssen die beiden Zweige Gerade sein, die mit der Abszisse einen Winkel von 45° bilden, was man tatsächlich aus der Fig. 6 ersehen kann.

Die oben angeführten theoretischen Überlegungen sind also, wie wir sehen, dadurch bestätigt, dass bei nicht sehr kleinen Drucken des Phosphors die Gleichungen (9) und (10) wirklich gültig sind. Berechnet man ferner aus den experimentellen Daten k_1 und k_2

$$k_1 = p_1 \, p_P = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$$

$$k_2 = \frac{p_P}{p_2} = 2{\cdot}8 \, 10^{-5}$$

und setzt man sie in die Gleichung (11) ein, so erhält man den minimalen Druck p_P, unter welchem die Reaktion bei keinen Bedingungen möglich ist

$$p_P^* = \sqrt{4 \, k_1 \, k_2} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-4}.$$

Der experimentell erhaltene Wert von p_P^* liegt zwischen den Werten 1·0 und $2{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$. Auch hier, wie wir sehen, haben wir eine gute Übereinstimmung.

Mit Hilfe der Gleichungen (7) und (8) kann man ferner theoretisch die Kurve der Abhängigkeit zwischen p_{O_2} und p_P im intermediären Gebiet zwischen p_1 und p_2 angeben (siehe die punktierte Linie auf der Fig. 6). Auch hier erhalten wir eine befriedigende Übereinstimmung.

Die Menge der Beimischung kann man nach der Formel (10)

$$\mu = \frac{p_P}{p_2} a = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-5} \cdot a$$

schätzen. Sie ist also jedenfalls kleiner als $< 0{\cdot}0028\%$.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. N. Semenoff, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt worden ist, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leningrad, Physikal.-Technisches Röntgen-Institut.

Über die Raman-Spektren einiger organischer und anorganischer Verbindungen.

Von

A. Petrikaln und J. Hochberg.

(Eingegangen am 10. 6. 29.)

Es wurden die RAMAN-Spektren von 15 organischen Stoffen: Benzonitril, Benzylnitril, Cyanessigsäuremethylester, Toluol, Benzylchlorid, Benzotrichlorid, Phenol, Cyclohexanol, Paraldehyd, Aceton, Acetaldehyd, Benzaldehyd, Chloral, Chloralhydrat, Allylchlorid und zwei anorganischen Verbindungen: Zinntetrachlorid und Cyankalium aufgenommen und ausgewertet. Die Auswahl der Verbindungen war mit der Lösung strukturchemischer Fragen eng verknüpft.

Die Untersuchung der RAMAN-Spektren verfolgt zweierlei Ziele[1]: erstens die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der Atomoszillatoren und deren Kopplungserscheinungen, wozu die Beobachtungen über die Intensitätsverteilung, den Polarisationszustand, die Breite der RAMAN-Linien, den Einfluss der Temperatur, Viskosität und des Aggregatzustands dienen; zweitens die Benutzung der RAMAN-Spektren zur Aufklärung verschiedener Strukturfragen, hauptsächlich in der organischen Chemie.

Obwohl die Menge der organischen Verbindungen ausserordentlich gross ist, haben wir doch wegen der kleinen Zahl der die Stoffe aufbauenden Elemente eine nicht allzu grosse Verschiedenheit von Bindungstypen. Jedes Atom einer Molekel stellt einen Oszillator dar; die Mehrzahl dieser Oszillatoren sind bei Zimmertemperatur schwingungslos, können aber bei einem RAMAN-Experiment angeregt werden. Warum bei verschiedenen Stoffen der eine oder andere Oszillator nicht erregbar ist, wobei auch noch der schädliche Einfluss bestimmter Atomgruppen hinzukommt, wird nicht so leicht zu erforschen sein, aber immerhin wird in vielen Fällen die Möglichkeit vorliegen, ganz bestimmte Atombindungen sicher festzustellen. Da die verschiedenen Oszillatoren in einer Molekel sich gegenseitig beeinflussen, so ist auch bei demselben Bindungstyp in verschiedenen Stoffen die Bindungs-

---

[1]) Ausführlichere Literatur über den RAMAN-Effekt siehe: A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Z. physikal. Chem. (B) 3, 217. 1929.

stärke nicht ganz dieselbe, und die entsprechenden Raman-Linien weisen Wellenlängendifferenzen auf.

Dieser Umstand ist bei der Identifizierung der Oszillatoren nach ihren Raman-Linien bisweilen recht störend. In einer vorangehenden Arbeit[1]) wurde gezeigt, wie man die verschiedenen Wasserstoffbindungen am Kohlenstoffatom und die Nitrilgruppe erkennen kann. In dieser Arbeit kann die Liste der erkennbaren Bindungstypen noch vervollständigt werden; dabei wurde die Auswahl der Verbindungen so getroffen, dass aus den Raman-Spektren über die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Atombindungen geschlossen werden konnte.

Die Versuchsmethodik war dieselbe, die schon in einer früheren Arbeit von uns beschrieben ist[2]).

In den nächstfolgenden Tabellen wurde diesmal auf die Intensitätsangaben verzichtet.

Benzonitril, Benzylnitril und Cyanessigsäuremethylester.

Die Daten der ausgewerteten Spektrogramme sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengestellt; von diesen drei Verbindungen, die alle in flüssigem Zustand benutzt wurden, war das Benzonitril und der Cyanessigsäuremethylester sehr wenig lichtbeständig; schon nach $^1/_2$ Stunde war eine merkliche Gelbfärbung bemerkbar; auch nach mehrmaligem Wechseln der Flüssigkeit in dem Versuchsrohr konnten nur recht schwache Spektren erhalten werden. Cyanessigsäuremethylester gab ausserdem ein starkes kontinuierliches Spektrum, so dass nur wenige Raman-Linien der Messung zugänglich waren.

Tabelle 1. Benzonitril.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm⁻¹	Frequenzdifferenz cm⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm⁻¹)	4557·6	21935	1003	9·97
	4601·8	21725	1213	8·24
	4615·9	21658	1280	7·89
	4677·5	21373	1565	6·39
	4686·0	21334	1604	6·23
	4828·4	20705	2233	4·48
4046·6 (24705 cm⁻¹)	4449·1	22469	2236	4·47
	4621·8	21631	3074	3·25

[1]) A. Petrikaln, Z. physikal. Chem. (B) 3, 360. 1929. [2]) Loc. cit.

Tabelle 2. Benzylnitril.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4517·1	22132	806	12·41
	4558·7	21930	1008	9·92
	4595·7	21754	1184	8·45
	4686·4	21332	1606	6·23
	4833·9	20678	2256	4·43
	4994·4	20014	2921	3·42
	5029·2	19879	3059	3·27
4046·6 (24705 cm^{-1})	4453·1	22449	2256	4·43
	4588·5	21788	2917	3·43
	4619·2	21643	3062	3·27

Tabelle 3. Cyanessigsäuremethylester.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4536·4	22038	900	11·11
	4836·0	20672	2266	4·41
	5002·6	19985	2953	3·39
4046·6 (24705 cm^{-1})	4455·4	22438	2267	4·41
	4593·9	21762	2943	3·40

Toluol, Benzylchlorid und Benzotrichlorid.

Diese drei Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten und geben gut entwickelte und linienreiche Spektren, auch sind sie lichtbeständig. Obwohl Toluol schon mehrfach untersucht worden ist, wurde es doch als Vergleichsobjekt für die zwei anderen Stoffe benutzt, da diese Chlorsubstitutionsprodukte des Toluols sind. Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefasst.

Alle drei Verbindungen haben Benzolkernwasserstoffe mit den ultraroten Wellenlängen zwischen **3·25** μ und **3·27** μ. Toluol hat noch drei Wasserstoffatome in der Seitenkette, die die Wellenlängen **3·43** μ und **3·49** μ hervorbringen; im Benzylchlorid, wo das dritte „bewegliche" Wasserstoffatom des Toluols durch ein Chloratom ersetzt ist, sieht man nur noch eine Wellenlänge von den beiden, nämlich **3·37** μ, die im Benzotrichlorid, wo nur noch Kernwasserstoffe vorhanden sind, auch verschwindet.

Tabelle 4. Toluol.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4399·7	22722	216	46·29
	4458·9	22420	518	19·30
	4511·4	22160	778	12·85
	4556·0	21943	995	10·05
	4562·3	21913	1025	9·76
	4600·1	21733	1205	8·30
	4636·4	21562	1376	7·27
	4680·6	21359	1579	6·33
	4685·2	21338	1600	6·25
	4981·1	20071	2867	3·49
	4994·3	20018	2920	3·42
	5028·1	19884	3054	3·27
4077·8 (24516 cm^{-1})	4320·5	23138	1378	7·26
	4658·2	21461	3055	3·27
4046·6 (24705 cm^{-1})	4177·9	23928	777	12·87
	4216·0	23712	993	10·07
	4221·1	23684	1021	9·79
	4253·5	23503	1202	8·34
	4575·7	21849	2856	3·50
	4587·4	21793	2912	3·43
	4616·2	21658	3049	3·28

Tabelle 5. Benzylchlorid.

Anregende Hg-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4384·7	22800	138	72·46
	4411·0	22663	275	36·36
	4423·3	22600	338	29·59
	4450·5	22462	476	21·01
	4479·7	22316	622	16·08
	4491·7	22256	682	14·66
	4510·0	22166	772	12·95
	4519·1	22122	816	12·26
	4557·8	21935	1003	9·97
	4564·7	21900	1038	9·63
	4589·3	21782	1156	8·65
	4601·6	21726	1212	8·25
	4613·7	21669	1269	7·88
	4686·7	21331	1607	6·22
	5006·1	19971	2967	3·37
	5030·3	19874	3064	3·26
4046·6 (24705 cm^{-1})	4160·8	24027	678	14·75
	4217·2	23705	1000	10·00
	4255·5	23492	1213	8·24
	4265·2	23439	1266	7·90
	4328·4	23096	1609	6·22
	4619·3	21642	3063	3·26

Tabelle 6. Benzotrichlorid.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4375·2	22849	89	113·3
	4438·1	22525	413	24·41
	4482·0	22304	634	15·77
	4516·0	22137	801	12·49
	4557·3	21937	1001	9·99
	4564·1	21904	1034	9·67
	4596·5	21750	1188	8·42
	4684·6	21341	1597	6·26
	5033·7	19861	3077	3·25
4046·6 (24705 cm^{-1})	4216·9	23707	998	10·02
	4223·0	23672	1033	9·68
	4251·0	23517	1188	8·42
	4327·6	23100	1605	6·23
	4621·9	21630	3075	3·25

Phenol und Cyclohexanol.

Phenol wurde in geschmolzenem Zustand untersucht. Es zeigte von Anfang an eine leichte Rosafärbung, die sich mit der Belichtung vertiefte, so dass mehrmaliges Wechseln während der Belichtung notwendig war. Beim Phenol macht sich der ungünstige Einfluss der Hydroxylgruppe auf die Schärfe und Zahl der Linien stark bemerkbar. Das Spektrum des Cyclohexanols ist auffallend ähnlich dem des Hexans und Cyclohexans. Die Auswertungsdaten der Spektrogramme sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Tabelle 7. Phenol.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4518·8	22123	815	12·27
	4557·2	21937	1001	9·99
	4563·1	21909	1029	9·72
	4685·3	21337	1601	6·25
4046·6 (24705 cm^{-1})	4619·8	21638	3067	3·25

Tabelle 8. Cyclohexanol.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4514·7	22144	794	12·59
	4563·2	21908	1030	9·71
	4653·2	21485	1453	6·88
	4979·7	20077	2861	3·50
	4999·0	19999	2939	3·40
4077·8 (24516 cm^{-1})	4614·0	21667	2849	3·51
	4633·5	21576	2940	3.40
4046·6 (24705 cm^{-1})	4298·8	23255	1450	6·89
	4576·6	21844	2861	3·50
	4594·0	21762	2943	3·40

Paraldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton.

Von diesen vier Verbindungen zeigten nach längerer Lichteinwirkung nur Benzaldehyd und Aceton eine leichte Gelbfärbung. Acetaldehyd musste wegen seines hohen Siedepunktes stets stark gekühlt werden (etwa 0° C).

Ausserhalb dieses Gebiets, wo die meisten Raman-Linien konzentriert sind, zeigen Acetaldehyd, Benzaldehyd und Aceton je eine fast zusammenfallende Linie, die mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Carbonylsauerstoff zuzuschreiben ist: diese fehlt gerade beim Paraldehyd, der keine Aldehydreaktion zeigt, und wo man annimmt, dass das Sauerstoffatom in eine Ringverkettung eingeht, also nicht mit einer Doppelbindung aus Kohlenstoffatom gebunden ist. Die genannte Linie (in ultraroten Wellenlängen bei etwa 5·8 μ bis 6·0 μ) kommt auch bei Chloral und Cyanessigsäuremethylester vor, die auch einen Carbonylsauerstoff aufweisen. Die Zusammenstellung der Wellenlängen dieser Linien wird später in einer speziellen Tabelle gegeben. Die ausgewerteten Raman-Spektren der vier obengenannten Verbindungen sind aus den Tabellen 9, 10, 11 und 12 ersichtlich.

Tabelle 9. Paraldehyd.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4411·3	22662	276	36·23
	4450·1	22464	474	21·10
	4460·5	22412	526	19·01

Tabelle 9. (Fortsetzung).

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
	4523·7	22100	838	11·93
	4560·1	21923	1015	9·85
	4652·9	21486	1452	6·89
	4981·0	20071	2867	3·49
	5000·0	19995	2943	3·40
	5014·2	19938	3000	3·33
4077·8 (24516 cm^{-1})	4634·3	21572	2944	3·40
4046·6 (24705 cm^{-1})	4300·4	23247	1458	6·86
	4576·5	21845	2860	3·50
	4593·6	21763	2942	3·40
	4605·6	21707	3002	3·33

Tabelle 10. Acetaldehyd.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4553·4	21955	983	10·17
	4573·5	21859	1079	9·27
	4630·4	21590	1348	7·41
	4641·7	21538	1400	7·14
	4648·5	21506	1432	6·98
	4712·1	21216	1722	5·81
	4993·9	20019	2919	3·43
4046·6 (24705 cm^{-1})	4588·9	21786	2919	3·43

Tabelle 11. Benzaldehyd.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der Raman-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4386·0	22793	145	68·96
	4404·6	22697	241	41·50
	4444·0	22495	443	22·57
	4479·8	22315	623	16·05
	4486·2	22284	654	15·29
	4522·3	22106	832	12·00
	4557·6	21935	1003	9·99
	4592·2	21770	1168	8·56
	4600·2	21732	1206	8·29
	4685·0	21339	1599	6·25
	4707·4	21237	1701	5·88
	5030·7	19872	3066	3·26

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4077·8 (24516 cm^{-1})	4662·0	21444	3072	3·26
4046·6 (24705 cm^{-1})	4217·6	23703	1002	9·99
	4247·6	23536	1169	8·56
	4254·9	23495	1210	8·27
	4327·3	23102	1603	6·24
	4620·3	21638	3067	3·26

Tabelle 12. Aceton.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenz-differenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4514·0	22147	791	12·64
	4572·4	21864	1074	9·31
	4608·9	21691	1247	8·02
	4649·2	21503	1435	6·97
	4705·5	21246	1692	5·91
	4995·2	20013	2925	3·42
4077·8 (24516 cm^{-1})	4630·8	21588	2928	3·42
4046·6 (24705 cm^{-1})	4180·3	23915	790	12·64
	4589·9	21781	2918	3·43

Chloral und Chloralhydrat.

Chloralhydrat wurde im flüssigen Zustand untersucht, weil sein Schmelzpunkt nur 57° C beträgt (farblose Flüssigkeit). Chloral, auch eine farblose Flüssigkeit, zeigt ebenfalls die Linie des Carbonylsauerstoffs, wenn auch mit etwas kleinerer Wellenlänge, als bei anderen untersuchten Verbindungen mit dieser Gruppe; wahrscheinlich sind daran die drei Chloratome schuld, die den Sauerstoffoszillator beeinflussen.

Chloralhydrat hat die Carbonyllinie nicht; es zeigt ja auch keine Aldehydreaktion; das Spektrum ist überhaupt schwach entwickelt, was für die Anwesenheit der Hydroxylgruppe charakteristisch ist. Die üblichen Strukturformeln der beiden Verbindungen

Chloral und Chloralhydrat

$$Cl_3C-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \quad \text{und} \quad Cl_3\cdot C-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -H\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

widersprechen nicht den Ergebnissen aus ihren RAMAN-Spektren. Die ausgewerteten Spektren findet man in den Tabellen 13 und 14. Da Chloral ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom mit Doppelbindung hat, sollte dieser eine RAMAN-Linie, die einer ultraroten Wellenlänge zwischen **3·25** μ und **3·27** μ entspricht, aufweisen; da aber das Spektrum sehr schwach entwickelt ist, so ist es schwer festzustellen, ob die fragliche Linie überhaupt vorhanden ist.

Allylchlorid.

Allylchlorid, eine farblose Flüssigkeit, gibt ein RAMAN-Spektrum mit einer grösseren Zahl von Linien, die auch weniger diffus sind, als die des Allylalkohols, wo die Hydroxylgruppe ihren schädlichen Einfluss ausübt.

Tabelle 13. Chloral.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})				
	4397·4	22735	203	49·26
	4405·4	22693	245	40·82
	4410·3	22668	270	37·04
	4419·5	22621	317	31·55
	4444·4	22494	444	22·52
	4479·8	22316	622	16·08
	4502·7	22198	740	13·51
	4526·7	22085	853	11·72
	4578·5	21835	1103	9·07
	4632·9	21578	1360	7·35
	4721·2	21175	1763	5·67

Tabelle 14. Chloralhydrat.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})				
	4411·3	22662	274	36·50
	4438·5	22523	415	24·10
	4444·6	22492	446	22·42
	4521·8	22109	829	12·06

Da im Allylchlorid ein Wasserstoffatom an einem Kohlenstoffatom mit Doppelbindung sitzt, so erhält man hier nebst anderen Wasserstoffoszillatoren auch den mit der Wellenlänge **3·27** μ, der für solch eine Bindungsart typisch ist. Die Messungsresultate gibt die Tabelle 15 wieder.

Tabelle 15. Allylchlorid.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm⁻¹	Frequenz-differenz cm⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm⁻¹)	4382·0	22814	124	80·64
	4416·1	22634	304	32·89
	4438·0	22526	412	24·27
	4473·5	22348	590	16·95
	4503·4	22200	738	13·55
	4643·6	21529	1409	7·10
	4694·5	21296	1642	6·09
	5003·9	19985	2953	3·39
	5020·6	19918	3020	3·31
4046·6 (24705 cm⁻¹)	4292·4	23292	1413	7·08
	4335·3	23059	1646	6·08
	4594·5	21759	2946	3·40
	4611·3	21680	3025	3·31
	4619·2	21643	3062	3·27

Zinntetrachlorid und Cyankalium.

Von anorganischen Verbindungen beanspruchen die letztgenannten ein grosses Interesse; das Zinntetrachlorid, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, ist ein Analogon des Kohlenstofftetrachlorids, und daher sollte man auch eine Ähnlichkeit in den RAMAN-Spektren erwarten, aber dies ist nicht der Fall: die Spektren sehen grundverschieden aus. Aus der Tabelle 16 ist zu ersehen, dass das Spektrum aus zwei engen Dubletts besteht.

Tabelle 16. Zinntetrachlorid.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm⁻¹	Frequenz-differenz cm⁻¹	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm⁻¹)	4284·0	23336	398	25·13 [1]
	4290·3	23302	364	27·47 [1]
	4377·6	22836	102	98·04
	4383·8	22804	134	74·62
	4429·5	22569	369	27·10
	4436·6	22540	398	25·13
4077·8 (24516 cm⁻¹)	4139·9	24148	368	27·18

Das Cyankalium wurde in konzentrierter wässeriger Lösung untersucht. Hier war das Interesse an die Cyangruppe geknüpft, die schon in anderen organischen Verbindungen gut erkennbar war. Tatsächlich

[1]) Antistokesglieder.

bekommt man nur eine RAMAN-Linie (wie das aus der Tabelle 17 hervorgeht), deren ultrarote Wellenlänge etwas abseits von der mittleren Wellenlänge der Cyangruppe anderer Verbindungen steht. Die Cyangruppe im Cyankalium (wässerige Lösung) hat eine etwas grössere Wellenlänge und folglich auch eine kleinere Bindungsstärke zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffatom im Vergleich mit anderen organischen Nitrilderivaten. In diesem Falle wird man annehmen müssen, dass wir als Oszillator den freien Cyanion vor uns haben.

Tabelle 17. *KCN*.

Anregende *Hg*-Linie in Å	Wellenlängen der RAMAN-Linien in Å	Frequenzen im Vakuum cm^{-1}	Frequenzdifferenz cm^{-1}	Ultrarote Wellenlängen μ
4358·3 (22938 cm^{-1})	4793·5	22623	2082	4·80
4046·6 (24705 cm^{-1})	4419·2	20856	2082	4·80

Schlussfolgerungen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt [1]), wie man die Auswertungen der RAMAN-Spektren für einige Fragen der organischen Strukturanalyse verwenden kann. Dabei wurden diejenigen Oszillatoren ausgewählt, bei denen die entsprechenden RAMAN-Linien in einem Gebiet lagen, wo sie überhaupt selten vorzufinden sind [2]). Der bequemste war der Wasserstoffoszillator, weil dank der kleinen Masse die Frequenz gross ist, weshalb eine sehr kleine Wellenlänge gemessen wird. Dabei wurde gefunden, dass ein scharf ausgeprägter Unterschied zwischen Wasserstoffbindung an einem Kohlenstoffatom mit nur einfacher oder doppelter Bindung besteht. Ebenso konnte die Nitril-(Cyan-) Gruppe erkannt werden.

In der folgenden Tabelle 18 findet man eine Zusammenstellung der früheren und der neu ausgewerteten Daten, sowie auch der in der Literatur vorhandenen. Die erste Spalte enthält die verschiedenen Verbindungen; die zweite enthält den Wasserstoffoszillator an einem doppelt gebundenem Kohlenstoffatom: man sieht, wie erstaunlich wenig sich die ultraroten Wellenlängen von Stoff zu Stoff ändern; bei zwei Verbindungen, Chloral und Acetaldehyd, wo die Spektren überhaupt sehr schwach waren, konnten diese Wellenlängen nicht

[1]) A. PETRIKALN, Z. physikal. Chem. (B) 3, 360. 1929. [2]) Diese Erscheinung erwähnen auch A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 17, 366. 1929.

Tabelle 18.

Bindungstypen / Verbindungen	H $-C=$	H $-C-$				$-C\equiv N$	O $-C-$
Benzol	3·27						
Toluol	3·27		3·43	3·49			
Benzylchlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$	3·26	3·37					
Benzotrichlorid $C_6H_5 \cdot CCl_3$	3·25						
Chlorbenzol	3·26						
Brombenzol	3·27						
Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$	3·25					4·48	
Benzylnitril, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	3·27		3·42			4·42	
Phenol	3·25						
Benzaldehyd	3·26						5·88
Pyridin	3·27						
Naphthalin	3·26						
Äthylendichlorid, $CHCl = CHCl$[1]	3·25						
Allylchlorid $CH = CH \cdot CH_2Cl$	3·27	3·31	3·39				
Allylalkohol $CH = CHCH_2OH$[2]	3·25	3·32	3·41				
Methylalkohol[2]			3·40		3·53		
Äthylalkohol[2]		3·36	3·41	3·48	3·55		
Amylalkohol[2]			3·38	3·47			
Acetaldehyd	?		3·43				5·81
Chloral $CCl_3 . C{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$	?						5·67
Chloralhydrat $CCl_3 . C . H (OH)_2$			?				
Paraldehyd		3·33	3·40	3·49			
Aceton $CH_3 . \underset{\underset{O}{\Vert}}{C} . CH_3$			3·42				5·91
Essigsäure[3]			3·40				5·99
Propionsäure[3]			3·38				6·01
Buttersäure[3]			3·40				6·02
Cyanessigsaures-Methylester $CN - CH_2 . C{\overset{O}{\underset{OCH_3}{\lessgtr}}}$			3·39			4·41	?
Dichlormethan CH_2Cl_2[1]		3·35					
Chloroform $CHCl_3$		3·32					
Nitromethan $CH_3 . NO_2$		3·36					
Acetonitril CH_3CN			3·40			4·44	
Dichloräthan $CH_2Cl . CH_2Cl$		3·35					
Tetrachloräthan $CHCl_2 . CHCl_2$[1]		3·35					
Tetrachloräthylen $CCl_2 = CCl_2$[1]							
Hexan			3·41	3·49			
Cyclohexan			3·40	3·50			
Cyclohexanol			3·40	3·50			
Cyankalium						[4·80]	

[1]) Aus der Arbeit von P. Pringsheim und B. Rosen, Z. Physik **51**, 741. 1928. [2]) Aus der Arbeit von S. Venkateswaran und A. Karl, Z. physikal. Chem. (B) **1**, 466. 1928. [3]) Aus der Arbeit von S. Venkateswaran, Philos. Mag. (7) **7**, 597. 1929.

gemessen werden. Die dritte Spalte zeigt eine grosse Verschiedenheit[1]), da hier die Verbindungen mit Wasserstoffatomen an einfach gebundene Kohlenstoffatome mehrere Wellenlängen geben, so wurde übersichtshalber ganz willkürlich eine Einordnung in vier Gruppen vorgenommen, von 3·32 μ bis 3·38 μ, 3·38 μ bis 3·44 μ, 3·44 μ bis 3·50 μ und 3·50 μ bis 3·56 μ; nur beim Chloralhydrat konnte wegen des sehr schwachen Spektrums keine Wasserstofflinie gemessen werden.

Die vierte Spalte charakterisiert die Nitrilgruppe. Bei einer wässerigen Cyankaliumlösung ist die Nitrillinie stärker verschoben, weil wir hier ein freies Cyanion vor uns haben.

Die letzte Spalte soll den Carbonylsauerstoff repräsentieren; die Wellenlängen schwanken recht stark, aber die Linien liegen noch immer ausserhalb des gewöhnlich dicht besetzten Gebiets, so dass die Anwesenheit der genannten Linien direkt auffällt, sobald in der Verbindung ein Carbonylsauerstoff vorhanden ist. Beim Cyanessigsäuremethylester konnte wegen des starken kontinuierlichen Spektrums in dieser Gegend die Carbonyllinie nicht mit Sicherheit angegeben werden.

Das eben Gesagte soll eine Anregung geben, die Analyse der Raman-Spektren für die organischen Strukturfragen zu verwenden. Dabei wird man aber in Betracht ziehen müssen, dass diese Methode wegen der verschiedenen Schwierigkeiten, die bei ihrer Anwendung auftreten, sich nicht allgemein wird einbürgern können, aber in einzelnen Fällen wird sie mit Erfolg anwendbar sein. Die Methode ist sehr wertvoll noch deshalb, weil man keine chemischen Operationen mit Stoffen ausführen muss; es wird nur der gegenwärtige Zustand fixiert.

Sehr lästig ist das Schwanken der Wellenlänge bei demselben Oszillator in verschiedenen Verbindungen: dies stammt von dem Einfluss benachbarter Gruppen. Eine analoge Erscheinung ist schon lange bei den organischen Farbstoffen bekannt; durch Einführung verschiedener Gruppen ändert sich der Farbton, und wenn man den Gruppeneinfluss kennt, so ist es möglich, die entsprechenden Änderungen vorauszusagen. Etwas Ähnliches könnte auch bei den Raman-Linien sein, nur ist das Versuchsmaterial noch zu spärlich, um einen Gruppeneinfluss quantitativ fassen zu können.

[1]) Bei den Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Benzol, Hexan und Cyclohexan gelangt Joseph W. Ellis (Physical Review [2] **33**, 27. 1929) ebenfalls zu dem Resultat, dass es verschieden stark gebundene Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom gibt.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

Über den Gültigkeitsbereich der Methode der verdünnten Lösungen für die Bestimmung des Dipolmoments.

Von

Otto Werner [1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 29.)

Nach einer Diskussion der Bedeutung und der Bestimmungsmöglichkeit der einzelnen Komponenten der Gesamtpolarisation werden Messungen der Dielektrizitätskonstante (DK) von Lösungen des Tetraisoamylammoniumpikrats in Benzol mitgeteilt und an dem Verlauf der Polarisationskonzentrationskurve gezeigt, dass bei diesem Salz augenscheinlich selbst in benzolischer Lösung eine Ionenspaltung vorliegt, die eine Bestimmung des elektrischen Moments nach der Methode der verdünnten Lösungen als nicht möglich erscheinen lässt.

Die Bestimmung des Dipolmoments auf Grund der Debyeschen Theorie erfolgt nach zwei Methoden. Die erste Methode fusst auf der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Polarisation; die zweite Methode, deren Wert in ihrer Anwendbarkeit auf nicht unzersetzt verdampfbare Flüssigkeiten und feste Stoffe liegt, bedient sich der Möglichkeit, durch Auflösung des zu untersuchenden Stoffes in genügender Verdünnung in einem dipolfreien Lösungsmittel eine Spaltung etwa vorhandener Assoziationsprodukte bis zu den freien Einzelmolekeln vornehmen zu können. Aus der auf diesem Wege durch dielektrische Messungen erhaltenen Orientierungspolarisation folgt dann nach den bekannten Debyeschen Formeln die Berechnung des Moments [2].

Für die Anwendbarkeit der zweiten Methode bestehen freilich verschiedene Voraussetzungen. Abgesehen von der selbstverständlichen Voraussetzung der Löslichkeit des zu untersuchenden Stoffes in dem dipolfreien Lösungsmittel ist die erste und wichtigste, dass das Moment nur von dem elektrischen Feld abhängig und nicht anderweitigen Einflüssen, insbesondere von seiten der Molekeln des Lösungsmittels unterworfen ist [3]. Mit anderen Worten: Es muss die Gültigkeit

---

[1]) Otto Werner, Fellow of the International Education Board. [2]) Vgl. Debye, Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 597ff. [3]) K. L. Wolf (Z. physikal. Chem. (B) **2**, 39. 1929) weist darauf hin, dass die zu Dipolmessungen meistens verwendeten Lösungsmittel Benzol, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff hinsichtlich ihrer Indifferenz nicht als völlig gleichwertig zu betrachten sind, sondern gewisse individuelle Unterschiede zeigen. Am geeignetsten scheint noch Hexan zu sein.

des sogenannten Additionsgesetzes sichergestellt sein, welches besagt, dass sich die gemessene Gesamtpolarisation additiv aus der Polarisation des Lösungsmittels und der des gelösten Stoffes zusammensetzt:

$$P_{1/2} = P_1 \cdot c_1 + P_2 \cdot c_2.$$

Hier bedeuten $P_{1/2}$ die gemessene Polarisation, P_1 und P_2 die Polarisation des Lösungsmittels bzw. die des gelösten Stoffes. c_1 und c_2 sind die zugehörigen Konzentrationen, ausgedrückt in Molenbrüchen. Durch Auflösung der Gleichung nach P_2 erhält man die Polarisation des gelösten Stoffes.

Ob tatsächlich die von diesem Gesetz geforderte lineare Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration vorhanden ist, erkennt man leicht an dem Verlauf der $P_{1/2}$—c-Kurve. Bei Verwendung eines dipolfreien Lösungsmittels und normaler homöopolarer Verbindungen als gelösten Stoff, ist der aus einer Anzahl gemessener Punkte nach obiger Gleichung bestimmte Wert P_2 konstant, d. h. die $P_{1/2}$—c-Kurve verläuft bei genügend hohen Verdünnungen geradlinig. Mit zunehmender Konzentration ist ein Abweichen von der Geraden zu erkennen und damit ist infolge der einsetzenden Bildung von Assoziationsprodukten der Gültigkeitsbereich des Additionsgesetzes abgegrenzt. Da die Bildung der Assoziationsprodukte meist von einer Abnahme des Moments begleitet ist, so zeigt die Kurve gegenüber der Konzentrationsachse in diesem Bereich eine im allgemeinen zunehmende konkave Krümmung, die ihren Endpunkt bei der Konzentration 1 in der Polarisation des reinen Stoffes findet. Nur die Extrapolation des geradlinigen Teils der Kurve führt zu dem gewünschten Wert für die Gesamtpolarisation[1]). Dass der im vorstehenden beschriebene Kurvenverlauf nicht immer die Regel ist, soll weiter unten an einem experimentellen Beispiel gezeigt werden.

Diese Gesamtpolarisation setzt sich, wie DEBYE[2]) und besonders L. EBERT[3]) gezeigt haben, aus drei Grössen additiv zusammen:

$$P = P_O + P_A + P_E.$$

Der für die Berechnung des Moments in Frage kommende Anteil ist die der Orientierung der Gesamtmolekel zukommende Orientierungspolarisation P_O; daneben ist aber noch 1. die durch Polarisation oder Deformation der Atome bedingte Atompolarisation P_A (bzw. Ionen-

[1]) Zur Methodik der Extrapolation vgl. auch G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 428. 1929. [2]) P. DEBYE, loc. cit. [3]) L. EBERT, Z. physikal. Chem. **113**, 1. 1924.

polarisation P_I) und 2. die aus den Refraktionsdaten nach der LORENZ-LORENTZschen Gleichung zu berechnende Elektronenpolarisation P_E zu berücksichtigen.

Nimmt man mit EBERT an, dass in erster Annäherung diese Atompolarisation im flüssigen und im festen Zustand die gleiche ist, so kann man zu einer angenäherten Abschätzung dieser Grösse gelangen durch Anwendung der CLAUSIUS-MOSSOTTIschen Gleichung auf die DK des festen Stoffes

$$\frac{\varepsilon_{\text{fest}}-1}{\varepsilon_{\text{fest}}+2}\cdot\frac{M}{d_{\text{fest}}}-\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}\sim P_A.$$

Im festen Aggregatzustand kommt eine Einstellung permanenter Dipole nicht mehr in Frage, so dass wir es tatsächlich nur mit einer Deformation der Elektronen bzw. der Atome und Atomgruppen zu tun haben. Die zweite Möglichkeit zur Bestimmung von P_A beruht auf der Untersuchung der Refraktion des Stoffes im ultraroten Gebiet, da das Resonanzmaximum dieser Resonatoren im Gebiet ultraroter Frequenzen liegt. Doch ist bisher das experimentelle Material leider noch zu gering, als dass es einer allgemeineren Anwendung fähig wäre.

Soweit typische homöopolare Stoffe in Frage kommen, ist der Wert von P_A verglichen mit P_0 im allgemeinen klein, so dass durch Ungenauigkeiten in der Abschätzung von P_A kein so grosser Fehler in der Berechnung des Moments besteht, um so weniger, als das Moment ja proportional der Wurzel aus der Konzentration ist.

Wie schon erwähnt, kann die Berechnung der Summe P_A+P_E aus dem Molekulargewicht und der Dichte der festen Substanz erfolgen nach der CLAUSIUS-MOSSOTTIschen Beziehung:

$$\frac{\varepsilon_{\text{fest}}-1}{\varepsilon_{\text{fest}}+2}\cdot\frac{M}{d_{\text{fest}}}=P_A+P_E.$$

Die Formel lässt erkennen, dass für die Summe P_A+P_E neben dem Wert der DK die Grösse des scheinbaren Molekularvolumens $\frac{M}{d}$ von massgebender Bedeutung ist. Dass bei grossem Molekulargewicht und verhältnismässig geringer Dichte dieser Summe P_A+P_E recht beträchtliche Werte erreichen kann, soll an dem weiter unten näher zu behandelnden Salz Tetraisoamylammoniumpikrat gezeigt werden. Das Molekulargewicht dieser Verbindung beträgt 526·40, seine Dichte ist 1·28[1]). Die DK der Verbindung im festen Zustand ist noch nicht

[1]) P. WALDEN, H. ULICH und E. BIRR, Z. physikal. Chem., COHEN-Festband 1927, S. 508.

bekannt. Sie möge hier mit 5 angesetzt werden, ein Wert, der wahrscheinlich nicht zu hoch gegriffen ist. Unter diesen Voraussetzungen berechnet man nach obiger Formel $P_A + P_E \sim 235\ \text{cm}^3$. Schon diese sehr unzulängliche Berechnung zeigt, wie beträchtlich die Werte sind, die die Summe $P_A + P_E$ unter Umständen annehmen kann. Rechnet man für P_E etwa 160, so bleiben für P_A immer noch $75\ \text{cm}^3$ übrig[1]). Mit der Zunahme des absoluten Werts von P_A verbunden mit der Unsicherheit seiner Bestimmung wächst aber auch seine Bedeutung als Korrektionsglied für P_0.

In einer relativen Kleinheit des Wertes P_A liegt also die zweite Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode überhaupt. Denn wie schon bemerkt, ist auch die von L. Ebert angegebene Methode zur Abschätzung von P_A nur eine Annäherung. Es ist nicht wahrscheinlich, insbesondere bei Stoffen, die bereits auf der Grenze zu den heteropolaren Verbindungen stehen, dass die Atompolarisation, wie sie aus den Messungen der DK der festen Substanz erhalten wird, tatsächlich identisch ist mit derjenigen, die wir bei den unassoziierten Molekeln in verdünnter Lösung vorfinden[2]).

Die Bestimmung von P_E, des zweiten Glieds der Summe, macht verhältnismässig nur geringe Schwierigkeiten, da es ja aus den experimentell leicht zu erhaltenden Refraktionsdaten jederzeit zugänglich ist.

So gelangen wir endlich zu dem eigentlichen Wert P_0 für die Orientierungspolarisation, mit dessen Hilfe nach den bekannten Debyeschen Formeln das Moment berechnet werden kann. Dass unter Umständen auch hier Kritik geboten ist, zeigt der bei Højendahl[3]) behandelte Fall, dass der permanente Dipol nicht starr (rigid) ist, sondern dass in ihm drehbare Gruppen vorhanden sind, wie insbesondere die $—O—X$-Bindung, wo X ein Radikal oder auch ein Atom bedeuten kann. Es ist einleuchtend, dass im Falle der um eine Einzelbindung drehbaren Gruppe das gemessene Moment nur ein Mittelwert ist, und dass das sich tatsächlich einstellende Gleichgewicht wesentlich von der Temperatur und vielleicht auch von der Natur des Lösungsmittels abhängen kann[4]); es mag so verständlich erscheinen, dass Højendahl zu dem Schluss kommt, dass in diesen

[1]) Vgl. hier auch z. B. die hohen P_A-Werte, die L. Ebert (Z. physikal. Chem. 114, 430. 1924) für Citronensäure und Rohrzucker errechnet, und die ebenfalls sehr deutlich die nicht zu unterschätzende Bedeutung des Ultrarotgliedes erkennen lassen. [2]) Chr. Højendahl, Studies of Dipolemoment, S. 16. Kopenhagen 1928. [3]) Højendahl, loc. cit. [4]) Vgl. hierzu Anm. 3 auf S. 312.

Fällen der Bestimmung des Moments wenig realer Wert beizumessen ist. Es ist ferner nicht unwahrscheinlich, dass durch eine derartige Betrachtungsweise auch z. B. Abweichungen verständlich werden, wie sie von P. Walden und O. Werner[1]) bei den Momenten der Chlorphenole, Kresole und Kresylmethyläther (verglichen mit durch Vektorenzusammensetzung errechneten Momenten) aufgezeigt sind, und wie sie Høјendahl ebenfalls für substituierte Phenole, die Nitranisole, gefunden hat[2]).

Høјendahl sucht ähnlich wie es Williams zur Erklärung des Moments der Hydrochinondiäthyläther getan hat, die Biegsamkeit der —*O*—*X*-Bindung (die ja durch das Vorhandensein eines Moments beim Wasser bewiesen ist) für diese Anomalien verantwortlich zu machen. Im Falle des Hydrochinondiäthyläthers, den Williams zur Erklärung des von ihm gefundenen Moments ($\mu = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$) folgendermassen schematisch darstellt:



ist freilich ein Grund für die gegenseitige Anziehung der Äthylgruppen nicht so ganz zu erkennen, und man wird wohl zweckmässiger, wie es Williams auch schon selber andeutet, von dem zweidimensionalen Schema zu einem dreidimensionalen dynamischen Modell übergehen, bei dem die aliphatischen Gruppen um die Sauerstoffbindung rotierend gedacht werden. Damit verschwindet aber auch hier die reale Grundlage für ein stabiles Moment und wir hätten es auch hier mit einem Angehörigen jener Gruppe zu tun, die Høјendahl als unstarr (pliable) bezeichnet.

Der Zusammenhang dieser Überlegungen mit der gegenwärtig sehr im Vordergrund des Interesses stehenden Frage nach der Konstitution des Pentaerythrits und seiner Derivate mag hier nur angedeutet werden. Nach L. Ebert, R. Eisenschitz und v. Hartel[3]) zeigen $C\alpha_4$-Verbindungen mit sauerstoffhaltigen α-Substituenten ein Moment, während Verbindungen vom Typus $C(CH_2Br)_4$ kein Moment

---

[1]) P. Walden und O. Werner, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 10. 1929. [2]) K. L. Wolf (Z. physikal. Chem. (B) **3**, 128. 1929) kommt neuerdings unter bestimmten Annahmen für den Winkel der *O*—*X*-Bindung in den genannten Fällen zu einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment. [3]) Ebert, Eisenschitz und v. Hartel, Z. physikal. Chem. (B) **0**, 94. 1928.

haben. Vielleicht könnten Messungen über die Temperaturabhängigkeit von Dipolmomenten näheren Aufschluss über die Frage nach der Stabilität der molekularen Dipole geben[1]). Es würde sich dann möglicherweise herausstellen, dass die Momente dieser „unstarren" Verbindungen mit den besprochenen *O*—*X*-Bindungen eine Temperaturabhängigkeit zeigen, die den einfacheren „starren" Dipolmolekeln nicht oder nur in geringem Masse zukommt. Es würde daraus folgen, dass dem Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution in solchen Fällen nur eine bedingte Bedeutung beizumessen ist[2]).

Die letzte Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Methode der verdünnten Lösungen ist, dass die durch die Verdünnung hervorgerufene Aufspaltung der Assoziationsprodukte zu den freien Einzelmolekeln auch tatsächlich bei diesen stehen bleibt; im Falle der homöopolaren Verbindungen wird man dies wohl immer bejahen können. Zweifelhaft wird diese Frage erst, wenn wir es mit heteropolaren Stoffen, d. h. mit Salzen und salzartigen Verbindungen zu tun haben, wobei bei dem ziemlich breiten Übergangsgebiet zwischen den beiden Gruppen eine Entscheidung über die Zugehörigkeit nicht immer ganz leicht fallen dürfte.

Dass selbst in Lösungsmitteln mit geringer DK eine Aufspaltung heteropolarer Stoffe, insbesondere organischer Salze bis zu Ionen stattfinden kann, ist z. B. durch die Messungen von P. Walden, H. Ulich und O. Werner[3]) der DK-Konzentrationsabhängigkeit von tetraalkylierten Ammoniumsalzen in Chloroform, Anilin, Äthylenchlorid und anderen nachgewiesen worden. Ferner durch die Leitfähigkeitsmessungen dieser Salze in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen von Gloy[4]) und neuerdings in Äthylenchlorid von P. Walden und Busch[5]).

Die Untersuchung von Salzen in typischen Kohlenwasserstoffen steht meist ihre Unlöslichkeit entgegen. Doch sind einige Ausnahmen

[1]) Eine experimentelle Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation erscheint in Kürze. [2]) Erst nach Abschluss der vorliegenden Arbeit erhielt der Verfasser Kenntnis von der Arbeit von W. Hückel, Z. physikal. Chem. (B) **2**, 451. 1929. Hückel kommt darin zu dem gleichen Schluss, dass in bestimmten Fällen, insbesondere in dem des Pentaerythrits, der Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution nicht zulässig ist. Das von Estermann nach der Molekularstrahlenmethode beim Pentaerythrit gefundene Moment braucht noch nicht als ein Beweis gegen die Tetraederstruktur angesehen werden. [3]) P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Z. physikal. Chem. **116**, 261. 1925. [4]) Gloy, Diss. Rostock 1927. [5]) P. Walden und Busch, Z. physikal. Chem. **140**, 89. 1929.

bekannt, zu denen neben den von P. WALDEN vorgeschlagenen höheren tetraalkylierten Ammoniumsalzen auch ein anorganischer Vertreter, das Silberperchlorat, gehört. Das Dipolmoment des Silberperchlorats ist vor einiger Zeit von I. W. WILLIAMS[1]) bestimmt worden, der den hohen Wert $\mu = 4{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$ fand.

Es soll im folgenden an dem Beispiel des Tetraisoamylammoniumpikrats gezeigt werden, wie der besprochenen Methode zur Bestimmung des Moments Grenzen durch die Dissoziation des Salzes gesetzt sind.

Die Durchführung der Messungen erfolgte nach der von P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER (loc. cit.) beschriebenen Kurzwellenresonanzmethode. Das Salz selbst war früher von H. GLOY (loc. cit.) hergestellt worden und wurde nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Äther und Trocknung im Vakuumexsiccator über P_2O_5 direkt zur Messung verwendet. Die Bestimmung der Dichten erfolgte in einem OSTWALD-SPRENGEL-Pyknometer.

Die folgende Tabelle sowie die Fig. 1 zeigen die Resultate:

Molenbruch des Pikrates	Molenbruch Benzol	Dichte	DK	$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 e_1 + M_2 \cdot e_2}{d}$
0	1·0000	0·87713	2·262	26·348
0·000013	0·999987	0·87724	2·262	26·347
0·000030	0·999970	0·87737	2·266	26·396
0·000064	0·999936	0·87759	2·277	26·564
0·000119	0·999881	0·87780	2·306	26·986
0·000462	0·999538	0·87825	2·425	28·041

Die Hauptfehlerquelle liegt in der Konzentrationsbestimmung, da die Löslichkeit des Salzes in Benzol sehr gering ist und so nur sehr verdünnte Lösungen gemessen werden konnten. Die Lösungen wurden durch Zusatz gewogener Mengen konzentrierter Lösung zu einer gewogenen Menge reinen Lösungsmittels sehr sorgfältig hergestellt. Das als Lösungsmittel verwendete Benzol wurde durch häufig wiederholte Destillation und Aufbewahrung über Natrium gereinigt. Die Dichtebestimmungen der konzentrierteren Lösungen und des reinen Lösungsmittels wurden sorgfältig bei 20° vorgenommen. Die Dichten der höheren Verdünnungen wurden aus diesen Werten durch graphische Interpolation gewonnen. Die Bestimmung der DK-Werte erfolgte mit der höchsten mit der Methode möglichen Genauigkeit von etwa ± 1°/₀₀. In den in der letzten Spalte angegebenen Polarisationswerten ist die zweite Stelle hinter dem Komma noch als sicher zu betrachten.

[1]) J. W. WILLIAMS und R. J. ALLGEIER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2416. 1927.

Betrachten wir die Absolutwerte der Änderung der DK mit der Konzentration, so zeigt sich, dass diese trotz der geringen Konzentrationen verhältnismässig sehr stark ansteigen. Ihrem Gange nach, wie insbesondere auch die graphische Darstellung erkennen lässt, kann jedoch von einem linearen Kurvenverlauf, d. h. von einer Gültigkeit des Additionsgesetzes keine Rede sein. Der bei grösseren Verdünnungen geradlinige Verlauf der Kurve, der bei grösserer Genauigkeit wahrscheinlich auch den z. B. in Chloroform gefundenen Abfall der DK-Werte (vgl. P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, loc. cit.) hätte erkennen lassen, legt vielmehr die Vermutung nahe, dass es sich hier

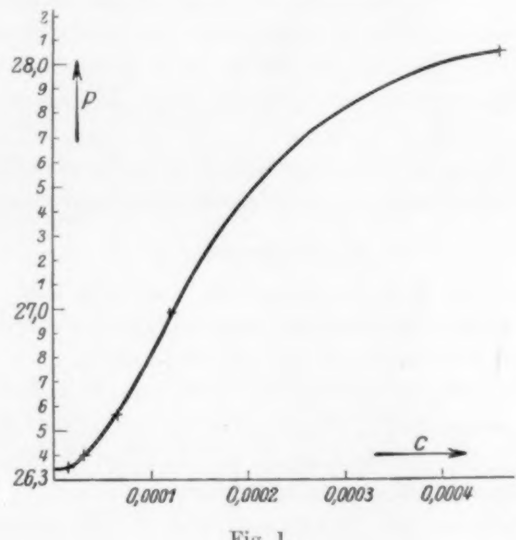


Fig. 1.

augenscheinlich um Spaltprodukte, d. h. um Ionen ohne eigenes Moment handeln muss. Sehr bald aber erfolgt dann der sehr steile Anstieg, der der Anwesenheit freier undissoziierter Einzelmolekeln zuzuschreiben sein wird. Hierbei ist natürlich schwer zu unterscheiden, ob es sich um die Wirkung permanenter Dipole im DEBYEschen Sinne oder der Ionenpolarisation handelt, wobei für den Fall heteropolarer Stoffe noch die weitere Frage gestellt werden kann, wie weit diese beiden Polarisationsarten identisch sind. Verfolgen wir den Kurvenverlauf weiter, so zeigt sich, dass schon sehr bald wieder ein Umbiegen zu verzeichnen ist, welches auf die einsetzende Bildung von Assoziationsprodukten schliessen lässt. Hierbei ist zu vermerken, dass dieses Um-

biegen bereits bei weit höheren Verdünnungen erfolgt, als dies im allgemeinen bei normalen homöopolaren Stoffen beobachtet wird.

Von einer Konstanz der P_2-Werte kann unter diesen Umständen natürlich keine Rede sein. Es erscheint daher im gegenwärtigen Stadium unserer Kenntnisse unmöglich, auf dem genannten Wege zu genaueren Aussagen über den Polarisationszustand typisch heteropolarer Verbindungen zu kommen. Wie weit freilich andere Methoden hierzu imstande sind, es sei nur an die Molekularstrahlenmethode erinnert, soll hier nicht erörtert werden.

Untersuchungen über die DK fester und geschmolzener organischer Salze vom obigen Typus, sowie ihres optischen Verhaltens sind im Rostocker physiko-chemischen Institut geplant und dürften zusammen mit den Leitfähigkeitsmessungen an den geschmolzenen Salzen[1]) nähere Aufschlüsse über die Natur und das Verhalten dieser interessanten Verbindungen bringen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist Anfang des Jahres 1928 im physiko-chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt worden.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Bedeutung und die Möglichkeit der Bestimmung der einzelnen Anteile der nach der Methode der verdünnten Lösungen erhaltenen Gesamtpolarisation kritisch behandelt.

2. Es wird insbesondere auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Grösse P_A hingewiesen, die bei heteropolaren Stoffen mit grossem Molvolumen Werte erreichen kann, die sie über die Bedeutung einer kleinen Korrektionsgrösse weit hinausheben.

3. Es wird auf die Højendahlsche Unterscheidung zwischen starren und unstarren Dipolen hingewiesen und die Frage diskutiert, wie weit es möglich ist, experimentell die beiden Arten zu unterscheiden. Im Falle der unstarren Dipole erscheint ein Rückschluss von Dipolmoment auf die Konstitution nicht immer zulässig.

4. Es wird an dem Beispiel des Tetraisoamylammoniumpikrats experimentell die Unmöglichkeit der Bestimmung des Dipolmoments für gewisse heteropolare Verbindungen nach der Methode der verdünnten Lösungen nachgewiesen.

---

[1]) Vgl. P. Walden, H. Ulich und J. E. Birr. Z. physikal. Chem., Cohen-Festband 1927, S. 495. **131**, 1 bis 20, 21 bis 30, 31 bis 48. 1927.

London, University College.
April 1929.